

УДК 551.44

К. Бондар, канд. геол. наук, ст. наук. співроб.
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка
 ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна
 А. Сачко, канд. хім. наук, доц.
 Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
 Інститут біології, хімії та біоресурсів, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна
 М. Чурубров, голов. спец.
 І. Мамишев, ст. наук. співроб.
 Інститут геологічних наук НАН України
 вул. О. Гончара, 55-б, м. Київ, 01054, Україна

НОВІ ДАНІ ПРО ГАЗОВИЙ СКЛАД ПОВІТРЯ ГІПСОВИХ ПЕЧЕР ПОДІЛЛІА І БУКОВИНИ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук О.І. Меньшовим)

У роботі наведено нові результати вивчення газового складу повітря (ГСП) печер Поділля (Атлантида, Оптимістична, Млинки) та Буковини (Попелюшка) хроматографічним методом. Порівняння ГСП виконане на підставі проб повітря, відібраних у зимовий період.

Підтверджені раніше відомі особливості ГСП печер. Зокрема показано, що повітря печер містить підвищену кількість CO_2 порівняно з атмосферним повітрям. Найвищі концентрації CO_2 зафіксовані в Попелюшці (4,10 об.%), а найнижчі – в Оптимістичній (0,12 об.%).

Крім того, спостерігається збіднення киснем повітря віддалених від бортів гіпсового блоку частин Оптимістичної. У цій печері також виявлені гелій та водень у значних концентраціях, що дозволяє передбачати глибинні розломні порушення в межах печерного поля.

Встановлено довготермінову стабільність ГСП печери Попелюшка та показано відсутність метану в її повітрі.

Виявлені зміни ГСП печер, пов'язані з антропогенним навантаженням. Зокрема в печері Атлантида відмічається забруднення повітря вуглеводнями.

Ключові слова: газовий склад повітря, карстова печера, гіпс, Подільсько-Буковинська карстова область, Атлантида, Млинки, Оптимістична, Попелюшка.

Вступ. Газовий склад повітря (ГСП) печер сульфатного карсту формується на основі атмосферного повітря під дією широкого комплексу чинників, а саме: інфільтрація легких газів з надр по розломних порушеннях, розклад органічної складової заповнювача печер, водний перенос та інфільтрація важких газів із ґрунту тощо. Зміни концентрацій окремих компонентів ГСП можуть виступати індикаторами сучасних і минулих геологічних процесів, що відбуваються на території Поділля і Буковини.

За даними досліджень ГСП печер Поділля і Буковини у 1979–1982 рр. (печери Оптимістична, Озерна, Кришталева, Млинки, Атлантида), об'ємна частка $\text{O}_2 + \text{Ar}$ становила 15,45–22,62 %, N_2 – 77,22–82,40 %, CO_2 – 0,03–3,97 %, для печери Попелюшка: $\text{O}_2 + \text{Ar}$ – 12,74–21,88 %, N_2 – 77,29–84,69%, CO_2 – 0,09–4,45 % [10].

Достовірно встановлено факт підвищення об'ємного вмісту CO_2 в гіпсових печерах Поділля. Атмосфера печери Попелюшка характеризується як гіпоксично-гіперкапічна [4, 6]. Неодноразово наголошувалося про необхідність проведення моніторингових спостережень окремих компонентів ГСП [1, 2, 4, 6–8, 10].

Автори вирішили повернутись до питання ГСП печер у зв'язку з отриманням нових даних щодо печер Млинки, Атлантида, Оптимістична, Попелюшка хроматографічним методом.

Постановка проблеми. Серед печер Подільсько-Буковинської карстової області є такі, що перебувають у реліктовому стані, і такі, що переживають період встановлення гідроатмогеохімічної рівноваги. Не припиняється дія факторів, що формують ГСП печер. Відбуваються глобальні зміни складу атмосферного повітря, яке є основою для ГСП печер. Все більшого значення набуває зростаюче антропогенне навантаження на середовище печер, як внаслідок, власне, відвідування, так і видобувної і сільськогосподарської діяльності в межах печерних полів. Вивчення ГСП печер має важливе значення для вирішення різних питань загальної та регіональної гідрогеохімії [10] і тектоніки.

Мета роботи. Дослідити закономірності зміни ГСП печер Подільсько-Буковинської карстової області та порівняти з ретроспективними даними. Виділити основні чинники просторових і часових змін ГСП окремих печер.

Обґрунтувати використання атмогеохімічних даних з порожнин сульфатного карсту з метою прогнозування розломних зон підвищеної проникності гірських порід.

Об'єкти дослідження. Проби повітря відбиралися в 4 печерах Подільсько-Буковинської карстової області (рис. 1). Три з них – Млинки (50 км), Оптимістична (250 км) та Атлантида (8 км) приурочені до долин Серету та Збруча, вони закладені в товщі гіпсів тираської світи, що належить до середньобаденського під'ярусу неогена ($\text{N}_{1bd}^{1,2}$). Товща, що перекидає, представлена ратинськими вапняками (належать до тієї ж світи) й товщею глини сарматського віку ($\text{N}_{1s}^{1,2}$) [9]. Печери Млинки, Оптимістична та Атлантида утворилися за рахунок висхідного перетоку підземних вод через гіпси на площах прадолин Дністра і його лівих приток. Нині вони перебувають у реліктовому стані [7].



Рис. 1. Карта-схема розташування печер у межах неогенової гіпсової товщі:

1 – Млинки; 2 – Оптимістична; 3 – Атлантида; 4 – Попелюшка

Четверта печера – Попелюшка (92 км) – закладена у Кривсько-Мамалізькому блоці, що частково здренований р. Прут, розташованою поблизу, і відкачкою з Кривського гіпсового кар'єра. Головною особливістю печери є недавнє її осушення, адже карстовий лабіринт виявився зневодненим лише з кінця 60-х рр. Печера Попелюшка була розкрита на етапі, коли вона була майже повністю заповнена водою. Подільські лабіринти пройшли цей етап на сотні тисяч років раніше. Так печера Атлантида, згідно з палеомагнітними даними, отриманими по водомеханічних відкладах, була повністю осушена не пізніше середнього плейстоцену,

тобто щонайменше 780 тис. р. тому [3, 5]. Недавнє осушення і більш молодий вік печери Попелюшка визначили не тільки своєрідність її внутрішнього вигляду, а й активність різних процесів, у результаті яких формується мікроклімат печери і ГСП у ній.

Методика відбору зразків та лабораторних досліджень. ГСП вивчений нами в печерах Атлантида (8 зразків), Млинки (10 зразків), Оптимістична (10 зразків), а також у печері Попелюшка (10 зразків). Зважаючи на повідомлення про сезонну мінливість ГСП печер [1, 2, 8, 10], зразки відбиралися тільки в періоди, коли середньодобова температура на поверхні не піднімається вище +5 °С. Це дає змогу порівнювати між собою ГСП різних печер у "зимовий" час.

Проби повітря відбиралися у віали ємністю 100–300 мл з гумовою пробкою. Перед відбором проб віали заповнювали насиченим розчином натрій хлориду (NaCl), підкисленим концентрованою хлоридною кислотою в співвідношенні (1 мл кислоти на 1000 мл розчину).

Вимірювання концентрацій вуглекислого газу, гелію, водню, метану та його гомологів виконані в лабораторії відділу геоелектрофізики та пошукових досліджень ІГН НАН України із застосуванням газових хроматографів ЛХМ-8МД, "3700", "Кристаллюкс-4000М" та аналітичних комп'ютерних комплексів обробки хроматограм Tool Vox та Net Chrome [11].

Для отримання достовірних результатів перед початком проведення вимірювань хроматографи були відкалібровані за допомогою повітряних газових сумішей із такою концентрацією газів, яка відповідає очікуваній концентрації в пробах.

Визначення концентрації гелію та водню виконано на хроматографі "Кристаллюкс-4000М", як газ-носії застосовувався аргон. Аналіз проведено при температурі колонки 40 °С. Об'єм проби – 1 см³. Чутливість методу – 5x10⁻⁴ об.%, при похибці вимірювання 5,5 %.

Визначення вмісту вуглеводнів (C₁-C₆) виконано на хроматографі моделі "3700" з плазмово-іонізаційним детектором, як газ-носії застосовувався азот. Поріг визначення концентрації вуглеводнів C₁-C₃ становить (6-8)x10⁻⁷ об.%, для вуглеводнів C₄-C₆ – 1x10⁻⁶ об.%, похибка визначення 10 %. Об'єм проби для хроматографічного аналізу – 1 см³.

Аналіз вмісту в пробах вуглекислого газу проведено на хроматографі ЛХМ-8 МД, газ-носії – гелій. Аналіз проведено в ізотермічному режимі при температурі колонки 55 °С. Чутливість аналізу – 5x10⁻⁴ об.%, похибка вимірювання близько 5,5%. Об'єм проби для аналізу – 1 см³.

Результати досліджень ГСП печер та їх обговорення. У табл. 1 наведені дані вимірювань ГСП печер Атлантида, Млинки, Оптимістична та Попелюшка.

Таблиця 1

Газовий склад повітря окремих печер, "зимові" відбори зразків

№ п/п	Місце відбору	Вміст фракції, об.%						
		O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄ , ωx10 ⁻⁴	C ₂ H ₆ , ωx10 ⁻⁶		
Печера Попелюшка, 2013 р.								
1	Поверхня	21,0	78,5	0,06	7,2	-		
2	Дно колодця	20,7	78,2	0,25	5,0	-		
3	Зала Чернівецьких спелеологів	18,8	78,5	1,4	0,12	5,7		
4	Анаконда	18,4	78,6	1,6	0,94	5,4		
5	Факела	19,0	79,5	1,8	0,77	3,5		
6	Туди-Сюди	19,3	80,4	1,6	0,83	5,9		
7	ОП-17	17,2	77,8	2,6	0,63	4,9		
8	Соска R-54	17,3	80,1	2,5	0,79	8,6		
9	Телефон	16,0	78,8	3,5	0,58	-		
10	Оз. Сірководневе	15,6	77,9	4,0	0,54	-		
11	Оз. Сірководневе (віддалений край)	15,9	79,5	4,1	0,50	2,3		
12	Хід Спрінт, пікет 50	15,7	78,7	4,0	0,23	5,8		
13	Хід Купріч&Ко, пікет334	15,7	80,5	3,8	0,40	3,8		
Печера Млинки, 2013 р.								
1	Поверхня, поле над печерою	21	79	0,12	3,2	1,6		
2	Поверхня, 15 м від входу	21	78,6	0,11	3,2	1,5		
3	Зала Брест	20,8	79,1	0,36	2,0	0,75		
4	Горбоконики	20,9	78,2	0,26	2,6	1,6		
5	Зала спелеологів	20,8	78	0,83	2,0	0,87		
Печера Атлантида, 2016 р.								
1	Поверхня	21,0	77,7	0,7	13	43		
2	Зала Радості, верхній ярус печери	20,7	77,6	0,6	5,0	3,0		
3	Зала Посвят	20,7	77,7	0,6	4,7	2,0		
4	Зала Глобус	21,0	78,2	0,8	5,5	2,1		
5	За глинистим перелазом	21,0	76,3	0,6	7,1	2,4		
6	Правий Китовий вус, підвал	20,1	73,9	0,8	8,6	1,8		
7	Проспект Яворського	21,0	77,5	0,6	3,6	0,92		
8	Район Амазонія, Песик	20,7	77,9	0,6	4,1	0,94		
9	Район Помпеї, Везувій	20,6	77,6	0,9	3,1	0,78		
Печера Оптимістична, 2015 р.								
		He, ωx10 ⁻³	H ₂ , ωx10 ⁻⁴	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄ , ωx10 ⁻⁴	C ₂ H ₆ , ωx10 ⁻⁶
1	поверхня	-	-	20,1	78,5	0,76	2,5	1,5
2	Роздоріжжя Пеньок	2,4	-	20,1	78,5	0,27	1,4	2,0
3	Галерея "Сніговик"	1,7	-	20,1	78,5	0,50	1,1	0,95
4	Р-н Оазис, галерея Караганда	0,32	-	19,7	78,5	0,46	1,1	2,0
5	Галерея Авербаха	3,7	14	19,9	78,5	0,29	1,2	1,7
6	Табір Собаче життя	0,78	-	20,9	78,1	0,26	1,2	2,1
7	Табір Сива кобила	2,5	3,4	21,0	78,6	0,27	1,2	1,8
8	Табір Озерний	-	6,5	20,7	78,0	0,18	1,7	3,5
9	Хід Канделябр	-	-	20,8	78,6	0,12	2,0	5,1
10	Роздоріжжя Бронік	-	-	20,4	78,7	0,47	1,1	2,7
11	Галерея Радіолукс	-	-	19,9	78,2	0,49	2,3	13,0
12	Табір Му-му	3,1	-	20,3	78,0	0,34	1,3	2,8

Печера Атлантида. Відібрано 8 зразків з різних частин печери. Вміст кисню коливається у межах 20,1–21,0 об.%, вміст CO_2 становить 0,6–0,9 об.%, азоту – 77,5–78,9 об.%. Як бачимо, повітря печери збагачене вуглекислим газом. Крім того, на прикладі цієї печери можна оцінити вплив людини на печерну атмосферу, оскільки стара частина печери відкрита у 1968 р. активно відвідується, а в 2011 р. була відкрита нова частина, яка є заповідною, доступ людей туди обмежений. У старій частині відібрані зразки 1–5, у новій 6–8. Як бачимо, в заповідній частині печери концентрації етану та метану на порядок нижчі, ніж у старій частині печери, що дає підстави пов'язати підвищені концентрації вуглеводнів з антропогенним забрудненням повітря (рис. 2). Не маючи точних даних про інтенсивність антропогенного навантаження на печерне середовище, тим не менше, можна стверджувати, що глибокій дифузії вуглеводнів до печерного повітря з атмосферного сприяє активна відвідуваність печери людиною.

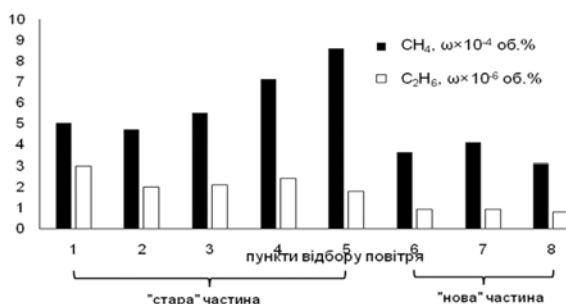


Рис. 2. Вміст вуглеводнів у повітрі печери Атлантида

Печера Оптимістична. Вміст кисню близький до атмосферного повітря, лише повітря далеких від входу і бортів вміщувального гіпсового блоку районів (р-н Оазис, р-н Авербаха, галерея Радіолукс) збіднене киснем (19,7–19,9 %). Вміст CO_2 становить 0,12...0,5 об.%, тобто підвищений, вміст азоту майже постійний в усіх пробах – 78,0–78,7 об.%.

У повітрі 6 з 11 зразків знайдений гелій у концентраціях 0,78–3,1 $\times 10^{-3}$ об.%, що перевищують середнє атмосферне значення 0,52 $\times 10^{-3}$ об.%. [13]. У 3 пунктах знайдений також водень у значних концентраціях. Наявність цих газів у повітрі печери свідчить про тектонічні порушення на даній території, в межах яких підвищується проникність гірських порід. Отже, можна стверджувати, що печера Оптимістична закладена в зоні глибинного розлому.

Вміст метану (CH_4) приблизно відповідає середньому значенню для атмосферного повітря 1,7 $\times 10^{-4}$ об.%. [13].

Печера Млинки. Вмісти O_2 та N_2 відповідають атмосферним, концентрація CO_2 дещо підвищена і становить 0,26...0,83 об.%.

Загальною особливістю для трьох печер є також підвищений вміст CO_2 на поверхні над печерним полем і біля входів. Вміст метану (CH_4) та інших вуглеводнів у печерах Поділля визначається інтенсивністю відвідування печер.

Печера Попелюшка. Газовий склад повітря в Попелюшці є найбільш вивченим серед усіх печер. Його вимірювання проводяться регулярно з 70-х рр. [1, 2] у зв'язку з проблемою безпеки дослідників печери, а також у рамках спелеомедичних експериментів [4, 6]. Наші спостереження підтверджують давно відомий своєрідний ГСП цієї печери: підвищений вміст вуглекислого газу 0,25–4,10 % (за даними [2] 0,2–4,5 %) і понижений – кисню 15,6–20,7 % (за даними [2] 13,7–19,5 %). Причому концентрація вуглекислого газу зростає, а кисню – зменшується в міру віддалення від привідної частини лабіринту (рис. 3).

Головний практичний інтерес у спелеологів традиційно викликає питання просторового розподілу загасованості CO_2 в печері, а також її часова динаміка.

Як відомо, вуглекислий газ може потрапляти до печери з грутового шару, де він утворюється внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів. Оскільки CO_2 має велику молекулярну вагу порівняно з іншими компонентами повітряної суміші, він здатен опускатися по тріщинах і провальних колодязях, заходячи до печери з повітрям та інфільтраційними водами. Також вуглекислий газ разом з вуглеводнями і легкими газами (гелієм, воднем) може мігрувати з глибин геологічного розрізу по зонах дроблення гірських порід і уздовж глибинних розломів.

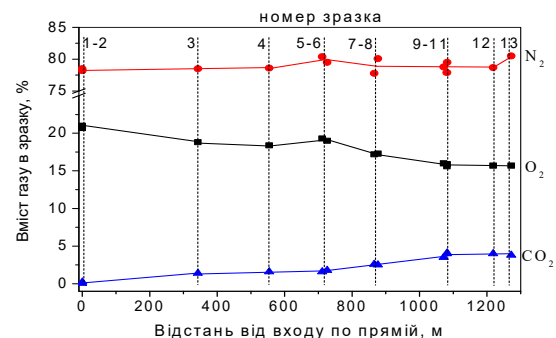


Рис. 3. Зміна вмісту O_2 – N_2 – CO_2 у складі повітря печери Попелюшка за даними газової хроматографії. Номери зразків відповідають таким у табл. 2

У Попелюшці основним джерелом CO_2 на підставі мікробіологічних визначень визнаний пухкий заповнювач, де відбуваються процеси окиснення органічних речовин і метану амоніфікуючими та метаноокиснювальними бактеріями [2]. CO_2 у повітрі печери має полегшений ізотопний склад, що теж підтверджує його біогенне походження [10].

У табл. 2 наведені результати вимірювань вмісту CO_2 у повітрі печери в різні роки різними приладами. На підставі хроматографічних визначень, виконаних карстовим загном Інституту геологічних наук у кінці 70-х – початку 80-х рр. побудовано поле концентрацій газу, вміст якого підвищується з віддаленням від входу до печери. Автори роботи [1] на підставі вимірювань портативним приладом DrägerX-am 7000 роблять висновок, що поле концентрацій CO_2 зберігає свою морфологію, але значення з плином часу зростають. Ми не можемо погодитись із таким висновком, адже найбільш точні і надійні хроматографічні визначення від листопада 1981 р. і наші, від грудня 2013 р., подібні, тобто вміст CO_2 в повітрі печери є стабільним у довгому інтервалі часу.

Це, однак, не виключає його локальні коливання, пов'язані з водним і сезонним повітряним режимом.

Нез'ясованою до кінця залишається роль води у газообміні печери. Спелеологи, які досліджують лабіринт багато років, засвідчують, що найбільш яскраво симптоми гіперкапнії проявляються в періоди високих рівнів води в основних печерних озерах і, навпаки, при низькій воді дихається легше. Можливо зростання рівнів води супроводжується збільшенням змоченої поверхні печерних відкладів внаслідок чого в них зростає активність мікроорганізмів, що продукують вуглекислий газ. Біогенний CO_2 , розчинений у воді, поступає в повітря. Проте для перевірки цих припущень необхідно провести систематичні багаторічні спостереження одночасно: за інтенсивністю відкачки води Кривським кар'єром, коливаннями рівнів, мінералізацією і кількості розчиненого CO_2 у воді та зміною ГСП печери.

Іншою важливою рисою ГСП Попелюшки є майже повна відсутність метану. Його вміст на порядок менший, ніж

в атмосферному повітрі ($1,7 \times 10^{-4}$ об. % [13], (табл. 1)). Пояснити це можна наявністю в Попелюшці метанотрофних бактерій, які відсутні в печерах Поділля [12, О.Б. Таширєв, особисте повідомлення]. Метанотрофи споживають метан і виділяють CO_2 , зумовлюючи зростання його концентрації. Ймовірно, їх популяція була значною одразу після осушення печери і поступово зменшилась.

Водночас у роботі [2] наявні дані про значний (до 0,5%) вміст метану в повітрі печери в 1981-83-х рр. і прямий його зв'язок з CO_2 . У роботі [1] також повідомляється

про вміст метану 0,1-0,5% у 2008-2009 р. Отже, вимірювання, проведені в різні роки безпосередньо в печері за допомогою газоаналізатора і шахтного інтерферометра, показали метан. З іншого боку хроматографічні визначення 11.1981 р. (Н.Л. Яблокова, ІГН НАНУ) говорять про відсутність метану в атмосфері печери. І наші спостереження це підтверджують.

Таблиця 2

Моніторинг вмісту оксиду вуглецю (IV) у повітрі печери Попелюшка

№ п/п	Місце відбору	Час відбору та вимірювальний прилад									
		11.1982	04.1983	1986	1996	08.2008	08.2009	12.2013	05.2015	05.2016	12.2016
		Хроматограф [2]	Шахтний інтерферометр [2]	Хроматограф [6]	Хроматограф [4]	Dräger X-am 7000 [1]	Dräger X-am 7000 [1]	Хроматограф*	Шахтний інтерферометр **		
Вміст CO_2 , %											
1	Поверхня	0,03	0,00	0,04		0,0	0,0	0,06			
2	Дно колодця			0,25		0,4	0,0	0,25			
3	Морське око		0,00			0,00	0,0				1,2
4	Хребет		0,40			1,2	1,4				
5	ОП-2		0,35			1,4	1,4				
6	Оз. Студентське	1,55	1,40				2,2		2,6	2,5	
7	Оз. Бліків	1,40	1,30								
8	Оз. Філіпцово	0,85	0,85			1,8	1,6				1,7
9	Оз. Спелунка		1,80	3,00							
10	Зал Чернівецьких спелеологів		1,00	1,00	2,30	1,8	1,8	1,40	1,8	1,8	
11	Анаконда		1,80	2,50	2,72	2,6		1,60	2,4	2,6	
12	Оз. Сифон		1,55			2,4					
13	Оз. Крокодила	1,45					1,8				2,0
14	Копито					3,4					
15	Зал Динозавра		1,50			2,2					2,0
16	Баран						3,6				4,4
17	Учкудук						4,0				4,5
18	Факела				2,54			1,80	2,5	2,6	
19	Туди-Сюди				2,76			1,60	2,8	2,7	
20	ОП-17							2,60			
21	Соска				2,51		4,6	2,50		5,0	
22	Телефон				3,76		4,8	3,50	5,2	5,2	
23	Оз. Сірководневе							4,10			

*дані авторів; **дані ЧКС "Троглодит", отримані за допомогою шахтного інтерферометра ШІ-1.

У деяких районах печери, особливо при відборі зразків води та зрушенні донних відкладів озер, було зафіксовано різкий запах сірководню. Але при відборі зразків повітря авторами в таких місцях у 2013 р. жодних перевищень концентрацій цього газу виявлено не було. Вміст сірководню в місцях відбору коливався в межах $5,2-11 \times 10^{-5}$ %.

Результати наших спостережень у цілому подібні до стану 1981 р. і дозволяють говорити про довготермінову стабільність ГСП печери Попелюшка за останні 35 років.

Висновки. Показано, що в печерах Поділля найбільший вплив на склад повітря має ступінь ізольованості печери від поверхні. Вміст метану та інших вуглеводнів метанового ряду може виступати маркером антропогенного забруднення середовища печер Поділля, рівень якого необхідно враховувати, зокрема, при відборі зразків та інтерпретації даних мікробіологічних досліджень.

Наявність у повітрі Оптимістичної гелію і водню в значних концентраціях дозволяють передбачати на цій території глибинне розломне порушення.

Вкотре підтверджено, що повітря печер містить підвищену кількість CO_2 порівняно з атмосферним повітрям. Серед усіх досліджених порожнин найвищі концентрації CO_2 зафіксовані в Попелюшці, а найнижчі – в Оптимістичній. Причому максимальний вміст CO_2 в Попелюшці перевищував його максимальні зафіксовані концентрації в інших печерах майже в 4 рази.

Встановлена довготермінова стабільність ГСП Попелюшки за даними хроматографічних визначень. Проте отримані результати вказують на необхідність багаторічних моніторингових спостережень за параметрами водного та повітряного середовища печери.

Список використаних джерел

1. Андрейчук В. Пространственно-динамические особенности распределения CO_2 в воздухе пещеры Золушка / В. Андрейчук, И. Телешман, П. Куприч // Спелеология и карстология. – 2011. – № 7. – С. 15–25.
2. Андрейчук В.Н. Пещера Золушка / В. Н. Андрейчук. – Симферополь: Сосновец, 2007. – 407 с.
3. Бахмутов В.Г. Опыт палеомагнитного изучения пещерных отложений / В. Г. Бахмутов, К. П. Лагутин. // Физ. география и геоморфология. – 1985. – № 32. – С. 46–50.
4. Билецкий С. В. Гипоксически-гиперкапнические тренировки в кардиологии / С. В. Билецкий, А. И. Гоженко. – Черновцы: Медуниверситет, 2007. – 148 с.
5. Бондар К. М. Магнітостратиграфія та анізотропія магнітної сприйнятливості водно механічних відкладів карстової печери Атлантида / К. М. Бондар, І. В. Віршило, Т. Р. Гордієнко // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Геологія. – 2010. – Вип. 49. – С. 24–28.
6. Кабашнюк В.А. Влияние микроклимата пещеры Золушка на гемодинамику и деятельность почек / В.А. Кабашнюк, К.И. Коробка, А. В. Бобылев // Пещеры. Методика изучения. Межвузовский сб. науч. трудов. – Пермь: Перм. ун-т., 1986. – (20). – С. 86–93.
7. Климчук А. Б. Карст и природные полости / А. Б. Климчук // в кн. Экологическая геология Украины / под ред. В. М. Шестопалова – Киев: Наук. думка, 2009.

8. Климчук А.Б. Методика изучения газового состава воздуха карстовых полостей / А. Б. Климчук, Н. Л. Яблокова // Пещеры. Методика изучения. Межвузовский сб. науч. трудов. – Пермь : Перм. ун-т., 1986. – (31). – С. 68–76.

9. Климчук А.Б. Сопряженный анализ истории формирования пещерной системы (на примере пещеры Атлантида) / А. Б. Климчук, В. Я. Рогожников. – Киев : Препринт ИГН АН УССР, 1982. – 58 с.

10. Климчук А.Б. Формирование газового состава воздуха карстовых пещер Подолии и Буковины / А. Б. Климчук, Н. Л. Яблокова, С. П. Ольштынський // Докл. АН УССР. – 1984. – Б; № 2. – С. 19–22.

11. Прогнозування геодинамічних зон та перспективних площ на видобування шахтного метану вугільних родовищ / І. Д. Багрий, П. Ф. Гожик, В. І. Почтаренко та ін. – К. : Фоліант, 2011. – 236 с.

12. Biochemical mechanisms of resistance to p-nitrochlorobenzene of karst caves microorganisms / O. S. Suslova, P. V. Rokitko, K. M. Bondar et al. // The Ukrainian Biochemical Journal. – 2015. – V. 87, № 4. – P. 32–36.

13. Mackenzie F.T. Our changing planet / F.T. Mackenzie, J. A. Mackenzie. – Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1995. – P 288–307.

References

1. Andreichouk, V., Teleshman, I., Kuprich, P. (2011). Spatially dynamic features of the distribution of CO₂ in the air of the cave Zolushka. *Speleology and Karstology*, 7, 15–25. [In Russian].

2. Andreichouk, V. N. (2007). Zolushka cave. Simferopol: Sosnovets, 407 p. [In Russian].

3. Bakhmutov, V.G., Lagutin, K.P. (1985). Experience of paleomagnetic study of cave deposits. *Phys. Geography and geomorphology*, 32, 46–50. [In Russian].

4. Biletsky, S.V., Gozhenko, A.I. (2007). Hypoxic-hypercapnic training in cardiology. Chernovtsy: Medical University. 148 p. [In Russian].

5. Bondar K.M., Virshylo I.V., Gordienko, T.P. (2010). Magnetostratigraphy and AMS of clay deposits from Atlantida karstic cave. *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology.*, 49, 24–28. [In Ukrainian].

6. Kabashniuk, V.A., Korobka, K.I., Bobylev, A.V. (1986). The influence of the microclimate of Zolushka Cave on hemodynamics and the activity of the kidneys The caves. *Methodology of study. Interuniversity collection of scientific works. Permian: Perm University*, 20, 86–93. [In Russian].

7. Klimchouk, A.B. (2009). Karst and natural cavities. *Ecological geology of Ukraine. Kyiv: Naykova dumka.* [In Russian].

8. Klimchouk, A.B., Yablokova, N.L. Method for studying the air gas composition of karst cavities (1986). The caves. *Methodology of study. Interuniversity collection of scientific works. Permian: Perm University*, 31, 68–76. [In Russian].

9. Klumchouk, A.B., Rogozhnikov, V.Y. (1982). Conjugated analysis of the history of the formation of the cave system (on the example of the cave Atlantida). *Kiev: IGN AN USSR*, 58 p. [In Russian].

10. Klimchouk, A.B., Yablokova, N.L., Olshtynskiy, S.P. (1984). Formation of the air gas composition of the karst caves of Podolia and Bukovina. *Reports of AN USSR, B (2)*, 19–22. [In Russian].

11. Bagrij, I.D., Gozuk, P.F., Pochtarenko V.I., Aksjom, S.D., Dubosarskiy, V.R., Mamushev, I.Ye., Kizpat, A.M., Paliy, V.M. (2011). Forecasting of geodynamic zones and prospective areas for mining coal mine methane deposits. *Kyiv: Foliant*, 236 p. [In Russian].

12. Suslova, O.S., Rokitko, P.V., Bondar, K.M., Golubenko, O.O., Tashyrev O.B. (2015). Biochemical mechanisms of resistance to p-nitrochlorobenzene of karst caves microorganisms. *The Ukrainian Biochemical Journal*, 87(4), 32–36.

13. Mackenzie, F.T., Mackenzi, J.A. (1995). *Our changing planet. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall*, 288-307.

Надійшла до редколегії 24.09.17

K. Bondar, Cand. Sci. (Geol.), Senior Researcher

E-mail: ks_bondar@ukr.net

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology

90 Vasylykivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine

A. Sachko, Cand. Sci (Chem), Assoc. Prof.

E-mail: an.sachko@chnu.edu.ua

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Institute of biology, chemistry and bioresources

2 Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

M. Churubrov, Engineer

I. Mamyshev, Engineer

Institute of geological sciences, NAS of Ukraine

55-b O.Gonchara Str., Kyiv, 01054, Ukraine

NEW DATA ON GAS COMPOSITION OF THE AIR IN GYPSUM CAVES FROM PODILLYA AND BUKOVYNA

The paper presents new results of the study of the air gas composition (AGC) of the Podillya caves (Atlantida, Optymistychna, Mlynky) and Bukovina (Popelyushka) by the chromatographic method. The AGC comparison is made on the basis of air samples taken during the winter period.

The previously known features of AGC of caves are confirmed. In particular, it has been shown that cave air contains an increased amount of CO₂ comparing to atmospheric air. The highest concentrations of CO₂ were registered in Popelyushka (4.10 vol. %), and the lowest – in Optimistic cave (0.12 vol. %).

In addition, there is an oxygen depletion of cave air away from the sides of the gypsum block registered in the Optymistychna cave. Helium and hydrogen are also found in this cave in significant concentrations, which allows considering deep breakdowns within the cave field.

The long-term stability of the AGC of the Popelyushka cave is established and the absence of methane in the cave air is shown.

Changes in AGC of caves, associated with anthropogenic load, are detected. In particular, in the Atlantida cave, the air pollution with hydrocarbons is proved.

Keywords: air gas content, karstic cave, gypsum, Podillya-Bukovynakarsic region, Atlantida cave, Mlynky cave, Optymistychna cave, Popelyushka (Zolushka) cave.

K. Бондарь, канд. геол. наук, ст. науч. сотруд.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

УНИ "Институт геологии", ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

A. Сачко, канд. хим. наук, доц.

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

Институт биологии, химии и биоресурсов, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

H. Чурубров, инж.

I. Мамишев, инж.

Институт геологических наук НАН Украины

ул. О. Гончара, 55-б, г. Киев, 01054, Украина

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГАЗОВОМ СОСТАВЕ ВОЗДУХА ГИПСОВЫХ ПЕЩЕР ПОДОЛЬЯ И БУКОВИНЫ

В работе приводятся новые результаты изучения газового состава воздуха (ГСП) пещер Подолья (Атлантида, Оптимистическая, Млынки) и Буковины (Золушка) хроматографическим методом. Сравнение ГСП выполнено на основании проб воздуха, отобранных в зимний период.

Подтверждены ранее известные особенности ГСП пещер. В частности показано, что воздух пещер содержит повышенное количество CO₂ по сравнению с атмосферным воздухом. Самые высокие концентрации CO₂ зафиксированы в Золушке (4,10 об.%), а самые низкие – в Оптимистической (0,12 об.%).

Кроме того, наблюдается обеднение кислородом воздуха отдаленных от бортов гипсового блока частей Оптимистической. В этой пещере также обнаружены гелий и водород в значительных концентрациях, что позволяет предполагать глубинные разломные нарушения в пределах пещерного поля.

Установлена долгосрочная стабильность ГСП пещеры Золушка и показано отсутствие метана в ее воздухе.

Выявлены изменения ГСП пещер, связанные с антропогенной нагрузкой. В частности, в пещере Атлантида отмечается загрязнение воздуха углеводородами.

Ключевые слова: газовый состав воздуха, карстовая пещера, гипс, Подольско-Буковинская карстовая область, Атлантида, Млынки, Оптимистическая, Золушка.