

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ И КИСЛОРОДА СУЛЬФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ КУНГУРСКОЙ И КИНДЕРЛИНСКОЙ ПЕЩЕР УРАЛА

Садыков С.А.¹, Потапов С.С.¹, Червяцова О.Я.²

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, sergei_sadykov@mail.ru, s_almazov@74.ru,

²Заповедник «Шульган-Таш», д. Ирғизлы, kittary@yandex.ru

Предметом изучения является изотопный состав серы и кислорода сульфатных отложений (минералов) пещер Урала. Целью исследования является построение модели минерало- и спелеогенеза на основе изучения изотопного состава серы и кислорода первичных и вторичных минеральных образований. Отбор образцов и проб сульфатных минеральных образований для исследований проводился в Кунгурской и Киндерлинской пещерах на Урале.

Изучение спелеогенеза важно не только в фундаментальном смысле, но и в прикладном, поскольку со спелеогенезом нередко сопряжено формирование минеральных месторождений. Как известно, есть несколько агентов спелеогенеза, одним из которых является серная кислота.

Сульфатные минералы в пещерах карбонатного карста имеют один из четырёх возможных источников серы для своего формирования: 1) окисление сульфидов и сульфидных вод, 2) переотложение из морских эвапоритов, 3) разложение гуано летучих мышей, 4) миграция глубинных газов при поствулканической активности [Hill, Forti, 1997].

Достоверно определить источник вещества для формирования гипса как частного случая образования в пещерах минералов класса сульфатов, в некоторых случаях бывает проблематично. Одним из наиболее информативных способов для установления источника образования сульфатов является изучение изотопного состава серы [Egemeier, 1981; Nose, Pisarowicz, 1999; Seal, 2006].

Минералогические и изотопные исследования выполнены в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс). Определение изотопного состава серы проведено на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage производства фирмы Thermo Finnigan, сопряженном с элементным анализатором EA Flash1112 и высокотемпературным конвектором EA/TC интерфейсом ConFlo III.

Кунгурская пещера (Пермский край, г. Кунгур) расположена в Среднем Предуралье. Основная часть полостей заложена в ледянопещерской пачке иренского горизонта кунгурского яруса нижней перми ($^{ir}_{ld}P_{IK}$). В её составе преобладают ангидриты, менее распространены гипсы [Дублянский, 2005]. Пещера

располагается на контакте нижнего (филипповского) горизонта кунгурского яруса, сложенного известняками и доломитами, и верхнего (иренского) горизонта, сложенного в основном гипсами и ангидритами. В результате деятельности метеорных вод происходит растворение осадочных пород (известняков, доломитов и гипс-ангидритовых пород эвапоритовой толщи) и их переотложение с образованием новообразованных сульфатных минералов: гипса, мирабилита, блёдита, ярозита [Потапов и др., 2014].

В Кунгурской пещере основные вмещающие породы (гипс и ангидрит) имеют изотопный состав $\delta^{34}S$ от +10.09 до +12.32 ‰ CDT, что типично для нижнепермских морских эвапоритов [Scholle, 1995]. В системе, по которой проходила миграция и трансформация серы: вмещающие породы => инфильтрационные воды => вторичные сульфатные отложения, какого-либо заметного изменения изотопного состава не наблюдалось, что согласуется с литературными данными о незначительном фракционировании при кристаллизации из водных растворов [Hill, Forti, 1997]. Немного более легкий состав ($\delta^{34}S = +8.62$ ‰) отмечается для мирабилита из грота Бриллиантовый, что может быть связано с частичной сульфатредукцией в капиллярных растворах.

Изотопный состав кислорода в Кунгурской пещере имеет широкий диапазон значений $\delta^{18}O$ от -2.70 до +8.92 ‰ VSMOW (табл. 1). Среднее значение изотопных отношений кислорода имеет значение +1.52 ‰ VSMOW. Вторичные сульфаты имеют примерно тоже значения, что гипсы и ангидриты из вмещающих пород, за исключением одного образца КЛП-2/2008 (ПОЛ-2). Если этот образец исключить из определения среднего изотопного состава кислорода, тогда мы имеем немного обогащённый изотопом ^{18}O (+0.53 ‰ VSMOW) при сравнении с составом океанической воды. Такой изотопный состав показывает, что при образовании вторичных сульфатов не происходит фракционирование изотопов кислорода по отношению к первичным гипсам и ангидритам. Это может быть связано с тем, что при фильтрации осадков сквозь кровлю и вмещающие породы происходит изотопное уравнивание кислорода и это наблюдается в изотопном составе вторичных сульфатов.

Таблица 1. Изотопный состав серы и кислорода в образцах сульфатов из Кунгурской пещеры

№ п/п	№ пробы	Местонахождение	Описание, минеральный состав	Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$ ‰ CDT	Изотопный состав кислорода, $\delta^{18}\text{O}$ ‰ VSMOW
Вмещающие горные породы $^{ir}_{id}P_{ik}^{ir}$ (гипсы и ангидриты)					
1	КЛП-2/2012	Грот Бриллиантовый	Гипс	+10.09	-0.09
2	КЛП-03/2013	Грот Колизей	Гипс	+11.87	+1.10
3	КЛП-04/2013	Грот Колизей	Гипс	+12.26	+2.58
4	КЛП-06/2013	Грот Колизей	Гипс и ангидритовая порода	+11.37	+0.94
5	КЛП-07/2013	Грот Колизей	Белая гипсовая оторочка вокруг блока гипс-ангидритовой породы	+12.32	-0.74
Вторичные сульфатные отложения					
6	КЛП-1/2012	Грот Бриллиантовый	Чёрная криогенная мука	+9.40 +9.57	-2.70
7	КЛП-01/2013	Грот Крестовый	Криогенная мука	+10.32	+1.14
8	КЛП-2/2008 (ПОЛ-2)	Грот Полярный	Белые игольчатые пушистые образования мирабилита с примесью гипса на кровле грота	+8.62	+8.92
9	КЛП-02/2013	Грот Колизей	Кристаллы гипса на подпорной стене (новообразованные)	+10.97	+2.53

Колебания в значениях $\delta^{18}\text{O}$ можно связать с небольшими локальными изменениями во внешней обстановке, с колебаниями температуры, давления и потока воды.

Киндерлинская пещера (Республика Башкортостан, Гафурийский район) расположена в пределах Западно-Уральской внешней зоны складчатости, заложена в западном крыле Ташастинской синклинали, в известняках фаменского яруса верхнего девона (D_3fm), который в районе пещеры представлен слоистыми битуминозными серыми и темно-серыми известняками с кремнистыми прослойками.

Для Киндерлинской пещеры характерно аномально широкое, по сравнению с другими известными нам карбонатными пещерами Урала, распространение гипсовых отложений, хотя в стратиграфическом разрезе вмещающих и перекрывающих пород отложения сульфатов не известны. Наиболее гипсоносные участки приурочены к сухим, интенсивно проветриваемым полостям пещеры. Типичные формы гипса в Киндерлинской пещере – это кристаллически-зернистые корочки на стенах (мощностью до нескольких см), гипсовый заполнитель трещин, волокнистые кристаллические агрегаты («каменные цветы» или антолиты), таблитчатые и удлиненно-призматические кристаллы (выросшие предположительно в субаквальных условиях), различные кристаллические агрегаты внутри суглинков. Особенностью

большинства отложений (коры, антолиты, агрегаты в глинах) является их формирование из капиллярных вод на испарительном барьере [Червяцова и др., 2016].

В Киндерлинской пещере отмечается более лёгкий изотопный состав серы во вторичных гипсовых отложениях ($\delta^{34}\text{S}$ от -23.25 до -13.85 ‰ CDT). Изотопный состав серы и кислорода исследованных образцов приводится в таблице 2.

Такой состав характерен для бактериально восстановленных соединений серы и позволяет исключить отложение гипса с прямым участием сульфатов морского происхождения (тяжелых по изотопному составу) [Egemeier, 1981; Onac et al., 2007; Scholle, 1995; Seal, 2006]. Наиболее вероятным источником формирования гипса является органически связанная сера, содержащаяся в битумном веществе во вмещающих породах, которая может окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий. Сравнение полученных изотопных данных с литературными данными показывает, что в Киндерлинской пещере сульфатные минералы имеют изотопный состав серы, аналогичный большинству из изученных пещер мира, в которых сульфаты образованы аутигенным путем (окисление сульфидов или H_2S -вод, минерализация органических остатков и т.д.).

Изотопный состав кислорода в Киндерлинской пещере имеет менее широкий диапазон значений

Таблица 2. Изотопный состав серы и кислорода в образцах из Киндерлинской пещеры

№ п/п	№ пробы	Описание, минеральный состав	Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S} \text{‰ CDT}$	Изотопный состав кислорода, $\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ VSMOW
1	К-2/2012	Антолиты гипса	-22.31	-3.31
2	К-3/2012	Гипсовая кора	-23.25	-1.26
3	К-4/2012	Антолиты гипса	-23.03	-1.13
4	К-5/2012	Гипс – заполнитель трещин	-23.51	+3.90
5	К-13/2012	Коричневые корочки гипса	-22.22	+0.18
6	К-21/2012	Корочки гипса	-19.64	+0.07
7	К-22/2012	Белые гипсовые наросты	-17.28	-1.32
8	К-5/2013	Корки гипса	-13.85	-1.24
9	К-7/2013	Гипс	-16.49	-0.45
10	К-8/2013	Антолиты гипса	-15.29	-3.55

$\delta^{18}\text{O}$ от -3.55 до +3.90 ‰ VSMOW. Среднее значение изотопных отношений кислорода имеет значение -0.81 ‰ VSMOW.

Можно отметить следующие особенности:

- Более легкий изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ до -3.5 ‰ VSMOW) отмечается для антолитов, растущих при капиллярном питании из субстратов пород. Предположительно, это может объясняться участием атмосферных вод. Расчёт с помощью статистической модели ОИРС позволяет оценить средневзвешенный изотопный состав кислорода атмосферных вод в районе пещеры $\delta^{18}\text{O} = -10.9 \text{‰ VSMOW}$. Летний состав атмосферных вод оценивается в $\delta^{18}\text{O} = -5.5 \text{‰ VSMOW}$. Тем самым, антолиты могут наследовать состав конденсационных вод, образующихся в пещере в летнее время.

- Для большинства массивных гипсовых отложений (корок) характерен более тяжёлый, по сравнению с антолитами, изотопный состав кислорода состав от $\delta^{18}\text{O}$ от -1.3 до +0.18 ‰ VSMOW. Наиболее тяжёлый состав ($\delta^{18}\text{O} + 3.90 \text{‰ VSMOW}$) получен для гипса-заполнителя трещин. Эта особенность может объясняться как обогащением тяжёлым изотопом в процессе испарительного насыщения, так и участием седиментогенных рассолов морского происхождения, содержащихся во вмещающих известняках. Скорее всего, реализуются оба этих процесса, о чём, в частности, могут свидетельствовать скелетные кристаллы галита, формирующиеся на поверхности кристаллов гипса.

Работа выполнена по государственной бюджетной теме Института минералогии УрО РАН «Минералого-геохимическая эволюция и металлогения гидротермальных, аутигенных и гипергенных рудообразующих систем».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дублянский В.Н. (ред.) Кунгурская ледяная пещера: опыт режимных наблюдений Коллективная монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 375 с.
2. Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Результаты десятилетнего изучения современного минералообразования в Кунгурской ледяной пещере // Минералогия техногенеза-2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 93-112.
3. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Садыков С.А. Изотопный состав серы вторичных сульфатных отложений карстовых объектов (на примере Кунгурской и Киндерлинской пещер) // Известия Самарского научного центра РАН. Т. 18. № 1. 2016. С. 46-53.
4. Dinur D., Spiro B., Aizenshtat Z. The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks // Chemical Geology. 1981. V. 31. P. 37-51.
5. Hill C.A., Forti P. Cave minerals of the world (2nd ed.) National Speleological Society, Huntsville Alabama, 1997. 463 p.
6. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. Springer. 2004. 244 p.
7. Hose L.D., Pizarowicz J.A. Cueva de Villa Luz, Tabasco, Mexico: reconnaissance study of an active sulfur spring cave and ecosystem // Journal of Cave and Karst Studies. 1999. 61. P. 13-21.
8. Onac B.P., Hess J.W., White W.B. The relationship between the mineral composition of speleothems and mineralization of breccia pipes: evidence from Corkscrew Cave, Arizona, USA // The Canadian Mineralogist. 2007. V. 45. №. 5. P. 1177-1188.
9. Scholle P.A. Carbon and sulfur isotope stratigraphy of the Permian and adjacent intervals The Permian of Northern Pangea. Springer Berlin Heidelberg, 1995. P. 133-149.
10. Seal R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // Reviews in mineralogy and geochemistry 2006. V. 61. №. 1. P. 633-677.