УДК 54.027:546.22:549.76:551.44:550.42

РАСПРОСТРАНЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ, ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ И ГЕНЕЗИС ГИПСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В НОВОАФОНСКОЙ ПЕЩЕРЕ (АБХАЗИЯ)

О.Я. Червяцова¹, С.С. Потапов², С.А. Садыков², Л.В. Леонова³, Р.С. Дбар⁴

¹ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, Башкортостан
²Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс; spot@ilmeny.ac.ru
³Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
⁴Институт экологии Академии наук Абхазии, г. Сухум, Абхазия

DISTRIBUTION, MORPHOLOGY, SULFUR ISOTOPIC COMPOSITION AND GENESIS GYPSUM DEPOSITS IN NOVOAFONSKAYA CAVE (ABKHAZIA)

O.Ya. Chervyiatsova¹, S.S. Potapov², S.A. Sadykov²,

L.V. Leonova³, R.S. Dbar⁴

¹«Shulgan-Tash» State Reserve, Irgizly, Bashkortostan ²Institute of Mineralogy Urals Branch of RAS, Miass; spot@ilmeny.ac.ru ³Institute of Geology and Geochemistry Urals Branch of RAS, Ekaterinburg ⁴Ecology Institute of the Academy of Sciences of Abkhazia, Sukhum, Abkhaziya

Исследованы области распространения гипсовых отложений в Новоафонской пещере, структурно-морфологические особенности гипса и приведены результаты определения изотопного состава серы (δ^{34} S). Формирование массивных гипсовых отложений южных залов пещеры происходило путём замещения карбонатных пород в сернокислотных условиях. Выявлено наследование гипсом текстурных и структурных характеристик известняка, присутствие в гипсовом слое остатков нижнемеловой фауны, наличие типичной морфологической формы пещер сернокислотного спелеогенеза (SAS) – «карманов замещения», лёгкий изотопный состав серы δ^{34} S (от –14.3 до –8.8 ‰). Результаты исследований согласуются с гипотезой о гипогенном происхождении южных залов пещеры с участием сероводородных вод и делают актуальным изучение пещеры с позиции современных представлений о сернокислотном спелеогенезе.

Илл. 16. Табл. 1. Библ. 37.

Ключевые слова: минералогия пещер, гипогенный карст, спелеогенез, изотопный состав серы, Новоафонская пещера.

Areas of gypsum occurrence in the Novoafonskaya cave and textural-morphological features of gypsum are studied; the results of sulfur (δ^{34} S) isotopic analysis of the mineral are given. The massive gypsum deposits of the southern halls of the cave are a result of replacement of carbonate rocks under sulfuric acid conditions. The gypsum inherits the structural and textural features of limestones, contains the relics of the Lower Cretaceous fauna and is characterized by morphology typical of caves of sulfuric acid speleogenesis (SAS) (replacement pockets) and by the light sulfur (δ^{34} S) isotopic composition (from –14.3 to –8.8 ‰). The results of studies are consistent with a hypothesis on hypogene origin of the southern halls of the cave, which involves sulfuric acid waters, and make topical its study from the point of view of modern conceptions of sulfuric acid speleogenesis.

Figures 16. Tables 1. References 37.

Key words: caves mineralogy, hypogene karst, speleogenesis, S isotopic composition, Novoafons-kaya cave.

Введение

Новоафонская (Анакопийская) пещера расположена на черноморском побережье Абхазии, в городе Новый Афон (рис. 1а). Протяжённость пещеры составляет 3285 м, объём – 1006 600 м³ (Тинтилозов, 1983). Естественный вход представляет собой систему вертикальных колодцев глубиной 183 м, соединяющуюся с субгоризонтальной частью узким проходом в северо-восточной части зала Анакопия. Пещерная система была исследована в начале 1960-х годов, а с 1975 г. функционирует в качестве экскурсионного объекта. Для обеспечения доступа туристов пробиты 1175-метровый тоннель, три штольни и дренажный тоннель протяжённостью более 2 км (см. рис. 16).

Пещера заложена в западной части хребта Аж-Амгва, имеющего антиклинальное строение, в 300-метровой толще толстослоистых локально доломитизированных кремнистых известняков баррема (K₁b), слагающих ядро антиклинали. Район пещеры имеет сложное тектоническое строение. Согласно В.Н. Дублянскому (Dublyansky, 1980), южное крыло складки усложнено сбросом с амплитудой 200–300 м; антиклиналь разбита на отдельные блоки и клинья различных гипсометрических позиций (рис. 2).

Впервые о наличии в пещере отложений гипса сообщил З.К. Тинтилозов. Согласно его точке зрения, гипс в пещере имеет морское эвапоритовое происхождение: «Интенсивному обрушению в Новоафонской пещерной системе способствовало наличие прослоев гипса в стратиграфическом разрезе нижнемеловых отложений Нового Афона. Этот гипс представлен почти однородной мелкозернистой массой» (Тинтилозов, 1983, с. 99). При этом прямых доказательств наличия гипса в стратиграфическом разрезе автором не приведено. В имеющихся данных по литологии меловых пород в районе пещеры (Букия и др., 1971) сведения о морских сульфатах в стратиграфическом разрезе отсутствуют.

Альтернативная точка зрения на происхождение гипсовых отложений пещеры за счёт взаимодействия глубинных минеральных вод с карбонатными породами была высказана в рамках гипотезы о гипогенном гидротермальном генезисе пещеры (Дублянский и др., 1977; Dublyansky, 1980). Гипотеза основывалась на режимных гидрохимических наблюдениях в 1974–1975 гг.

гидрохимические Аномальные параметры для карстовых вод Западного Кавказа были зафиксированы для источника (воклюза) в долине реки Псырцха, расположенного рядом с пещерой (см. рис. 1а) и, по мнению большинства исследователей, связанного с подземной гидросистемой пещеры. Воклюз Псырцха приурочен к той же разломной зоне, что и южные полости пещерной системы. Установлен значительный вклад в питание источника термальных хлоридно-натриевых вод глубинной циркуляции, поднимающихся вдоль разломной зоны с глубин 500-600 м в соотношении от 1:5 до 1:26 с пресными карстовыми водами (Dublyansky, 1980) (рис. 3).

По мнению В.Н. Дублянского (Dublyansky, 1980), условия для участия термальных минеральных вод в спелеогенезе южных полостей пещеры имелись в позднем плиоцене, когда был заложен Калдахварский сброс и связанные с ним кулисообразные нарушения, служившие барражами для вод глубинной циркуляции. Формирование северных полостей происходило преимущественно в эпигенных условиях.

Предложенная гипотеза была критично встречена рядом исследователей, поскольку современный гидрогеологический режим пещеры формируется исключительно за счёт питания пресными холодными водами метеорного происхождения, а гидродинамическая связь с воклюзами в долине Псырцха однозначно не доказана. Согласно имеющимся гидрохимическим данным (Dublyansky, 1980; Тинтилозов, 1983; Экба и др., 2014), для большинства внутренних вод пещеры характерен практически «чистый» гидрокарбонатно-кальциевый состав. Следует отметить практически полное отсутствие сульфат-ионов в подземных водах пещеры и воде источников Псцырха, что также противоречит мнению о наличии эвапоритов в области питания или транзита подземных вод (см. рис. 3).

Таким образом, проблема генезиса гипса Новоафонской пещеры однозначно не решена. Гипотеза о формировании гипса за счёт взаимодействия термальных сероводородных вод с карбонатными породами (Dublyansky, 1980) делает актуальным рассмотрение генезиса пещеры с точки зрения современных представлений о сернокислотном спелеогенезе.

Задачами настоящей работы являлись ревизия и описание гипсовых отложений в пещере: картирование зоны их распространения, изучение морфо-



Puc. 1. Расположение (а) и план (б) Новоафонской пещеры. *Fig. 1.* Location (а) and plan view (б) of the New Athos cave.



Рис. 2. Схематический геологический разрез через пещерный массив (Dublyansky, 1980).

1 – эоцен (мергели, брекчиевидные и мергелистые известняки); 2 – верхний мел (известняки); 3 – нижний мел, аптский ярус (доломиты и известняки); 4 – нижний мел, барремский ярус (известняки).

Fig. 2. Schematic geological section through the cave after Dublyansky (1980).

1 – Eocene marles, breccias and marl limestones; 2 – Upper Cretaceous limestones; 3 – Lower Cretaceous (Aptian) dolomites and limestones; 4 – Lower Cretaceous (Barremian) limestones.

логических особенностей и исследование изотопного состава серы гипса (δ^{34} S). Конечной целью работы является проверка высказанных ранее гипотез о происхождении гипса Новоафонской пещеры (или морское седиментационное, или вторичное сернокислотное).

Сернокислотный спелеогенез. Обзор проблемы

Роль серной кислоты, образующейся за счёт окисления сероводорода и сульфидов, в растворении карбонатных пород хорошо известна и обсуждается ещё с середины прошлого столетия (Дуров, 1956; Forti et al., 2002; Климчук, 2013). Термин

МИНЕРАЛОГИЯ № 3 2016



Рис. 3. Химический состав вод района пещеры (по Dublyansky, 1980; Тинтилозов, 1983; Экба и др., 2014).

1 – поля состава карстовых вод; 2 – воклюз Псырцха;
3 – минеральные воды меловых и палеогеновых отложений.

Fig. 3. Chemical composition of cave waters after Dublyansky (1980), Tintilozov (1983), Ekba et al. (2014).

1 – compositional fields of karst waters; 2 – Psyrtskha Vauclusian spring; 3 – mineral waters of the Cretaceous and Paleogene sediments.

«сернокислотный спелеогенез» (SAS - sulfuric acid speleogenesis) был введён в научный оборот С. Эгемейром (Egemeier, 1981) при объяснении генезиса и эволюции пещеры Нижний Кейн в штате Вайоминг, США. В настоящее время для ряда крупных пещерных систем доказано преимущественно сернокислотное происхождение: это пещеры гор Гвадалупе в штате Нью-Мексико, США (Hill, 1987; Polyak, 1998); пещера Вилла Луз в Мексике (Hose, Pisarowicz, 1999), пещерная система Фрасасси в Италии (Galdenzi, Maruoka, 2003), пещера Краусхёлле в Австрии (Plan et al., 2012), пещеры долины Чёрна в Румынии (Onac et al., 2011) и другие. Под сернокислотным спелеогенезом понимают формирование полостей при массированном растворении карбонатных пород серной кислотой, образующейся при окислении H₂S из сероводородных вод в зоне аэрации. Причиной появления Н₂S обычно являются процессы бактериальной сульфатредукции, анаэробно протекающие в нижней гидродинамической зоне при наличии сульфатов и углеводородов (Forti et al., 2002). В пещерах, имеющих преимущественно эпигенное происхождение (формирующихся при растворении метеорными водами с угольной кислотой биогенного происхождения), сернокислотная коррозия может развиваться при окислении зёрен сульфидов (главным образом, пирита) или органически-связанной серы, содержащихся во вмещающих породах. Этому процессу обычно отводят второстепенную роль в «обычном» спелеогенезе (Yonge, Krouse, 1987; Onac et al., 2011); тот же процесс может протекать очень интенсивно в зонах окисления сульфидных руд – так называемый «рудный карст» (Кутырев и др., 1989).

Основным продуктом сернокислотного растворения известняка является гипс CaSO₄ · 2H₂O, поэтому в полостях карбонатного карста его рассматривают в качестве потенциального индикатора этого процесса. Достоверно определить источник гипса часто бывает затруднительно. При диагностике сернокислотного спелеогенеза необходимо исключить возможность переотложения гипса из морских сульфатов в разрезе вмещающих пород (которые не всегда бывают отображены на имеюцихся в распоряжении исследователя геологических картах и разрезах). Наиболее информативным методом для определения генезиса сульфатов является изучение изотопного состава серы.

При SAS отмечаются характерные гипергенные изменения вмещающих карбонатных пород – вторичная доломитизация, микритизация, изменения изотопного состава углерода и кислорода в реакционной зоне (Palmer M., Palmer A., 2012). При наличии во вмещающих породах глинистых минералов или соединений металлов, за счёт мобилизации Na, К, Fe в кислых средах могут образоваться алунит, натроалунит, гидратированный галлуазит, ярозит и другие минералы (Polyak, Provencio, 2001). Наличие таких минералов в комплексе с изотопными и морфологическими исследованиями также используется для диагностики SAS.

Геомикробиологическими исследованиями установлено, что в окислении сероводорода (которое в теории SAS изначально рассматривалось как абиогенный процесс) важную роль играют сероокисляющие бактерии, формирующие микробные маты в активных сернокислотных пещерах (Engel et al., 2004). В «классическом» варианте сернокислотного спелеогенеза процесс окисления и реакция серной кислоты с CaCO₃ известняков протекает в субаэральной обстановке за счёт испарений с поверхности сероводородных вод (часто термальных, но не обязательно) или в приповерхностной, обогащённой кислородом, зоне подземных сероводородных водоёмов (Hill, 1987; Forti et al., 2002). При этом в большом количестве генерируется «гипс замещения» или «спелеогенный гипс» (speleogenetic gypsum), имеющий преимущественно микрокристаллическую структуру. В некоторых пещерах сернокислотного спелеогенеза (Карлсбадская и Лечугия в США, Фрасасси в Италии) сохранившиеся блоки массивного «спелеогенного» микрокристаллического гипса имеют размеры до нескольких метров (Polyak, Provencio, 2001; Galdenzi, Maruoka, 2003).

В контексте современных представлений о SAS, структурно-текстурные характеристики гипса Новоафонской пещеры, описанные З.К. Тинтилозовым (1983), не могут рассматриваться в качестве доказательства его морского происхождения, поскольку схожие структуры типичны также и для гипса, образующегося в пещерных системах сернокислотного растворения.

Материалы и методы

Полевой этап работ, включающий документацию гипсовых отложений и отбор образцов, проводился в сентябре 2015 г. Электронно-микроскопические исследования выполнялись на микроскопе JEOL JSM 6390LV с ЭДС-приставкой INCA Energy 450 Х-тах 80 в Институте геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург (оператор Л.В. Леонова). Съёмку производили с углеродным напылением при ускоряющем напряжении 20 kV в режимах обратно-рассеянных (BSE) и отражённых (SEI) электронов. Определение изотопного состава серы 8-ми проб проведено на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage фирмы Thermo Finnigan, сопряжённом интерфейсом ConFlo III с элементным анализатором EA Flash1112 в Институте минералогии УрО РАН, г. Миасс (аналитик С.А. Садыков). При измерениях использовался стандарт NBS-123.

Распространение и макроморфология гипсовых отложений Новоафонской пещеры

Гипсовые отложения наиболее распространены в зале Анакопия (см. рис. 1). Массивный микрокристаллический гипс, описанный З.К. Тинтилозовым (1983) в качестве морского осадочного, был найден на западной стене зала в изометричных полостях-кавернах до 0.5–0.7 м в диаметре (рис. 4а, б). Часто этот гипс имеет следы вторичной водной коррозии. Внешне эта форма чрезвычайно похожа на «гипсовые гнёзда» в эвапоритовых толщах. Однако здесь же в известняках пещеры наблюдаются многочисленные остатки морских лилий (криноидей), которые являются маркерами нормальной солёности морской воды палеобассейна (Бугрова, 2006), что ставит под сомнение возможность образования морских эвапоритов.

Анализ литературы по SAS позволяет отождествить эту форму с так называемыми «карманами растворения» (solution pockets) — одним из наиболее ценных в диагностическом отношении мезо-морфологическим элементом сернокислотных пещер, например, во Франции в Гроте дю Чат и в Австрии в Стефанхёлле (De Waele et al., 2015), в Италии в Гроте Фитуса (Vattano et al., 2012), в Гроте Монтеккьо (Piccini et al., 2015) и в Гроте дел Вента (Galdenzi, Maruoka, 2003), а также в Карлсбадской пещере (Palmer M., Palmer A, 2012).

Изометричные полусферические «карманы растворения» (при SAS это чаще «карманы замещения») – типичная коррозионная форма в гипогенных пещерах, образующаяся в субаэральной обстановке при конденсации агрессивных газосодержащих паров (Forti и др., 2002).

В сернокислотных пещерах эта форма обусловлена конденсационной коррозией при испарении с зеркала сероводородных вод, поэтому наибольшая плотность «карманов» наблюдается над источниками дегазации сероводорода (De Waele и др., 2015). При этом «карманы» часто содержат первичный («спелеогенный» микрокристаллический гипс), но он может и не сохраниться при более позднем вымывании вадозными водами.

Другая важнейшая форма гипсовых отложений в зале Анакопия представляют собой коры, сложенные массивным белым микрокристаллическим гипсом вместе с макрокристаллическим (с кристаллами до 2–5 см), покрывающие стены пещеры (рис. 5).

Внутри гипса в «плавающем» состоянии попадаются остатки сильно корродированных карбонатных пород, меловой фауны, а также кремневые стяжения, которые есть и в неизменённых вмещающих породах. Наши наблюдения исключают формирование кор за счёт переотложения материала водными растворами, но указывают на метасоматическое замещение известняка гипсом. На полу зала Анакопия находятся массивные гипс-карбонатные блоки, являющиеся продуктом обрушения кор замещения (см. рис. 5а, б). Типичный их размер составляет 0.5–1.0 м; реже попадаются более крупные блоки. Коры замещения в сернокислотных пещерах также формируются в субаэральной обстановке – выше



Рис. 4. «Карманы замещения» в зале Анакопия Новоафонской пещеры.

а, б – заполненные микрокристаллическим гипсом, в – с вымытым гипсом.

Fig. 4. «Replacement pockets» of the Anakopiya Hall.

a, 6 - filled with microcrystalline gypsum; B –with washed gypsum.



Рис. 5. Гипсовые коры замещения в зале Анакопия.

а – общий вид; б – гипс-карбонатные блоки (продукты обрушения кор); в – детали строения коры толщиной около 0.3 м.

Fig. 5. Gypsum replacement crusts of the Anakopiya Hall.

a – general view; δ – gypsum-carbonate blocks (products of crust collapses); B – details of the crust structure ~0.3 m thick.

зеркала сероводородных вод (De Waele et al., 2015), и гипс в них часто наследует текстуры первичного известняка (Palmer M., Palmer A., 2012). Именно такое мы наблюдаем в корах зала Анакопия. Видимая толщина кор замещения в зале Анакопия достигает 0.3–0.5 м; они находятся в деградирующем состоянии, активно размываются водой и обрушаются. С переотложением из них гипса генетически связан ряд современных спелеотем – вторичные корки, гипсовый мондмильх, кристаллические агрегаты в капельных ямочках и т. д.

Значительное количество неконсолидированного мучнистого микрокристаллического белого гипса, образующего высыпки наподобие «муравьиных куч» на полу, было обнаружено в тупиковом юго-восточном ответвлении зала Нартаа – в гроте Оленя. На сухом участке пещеры между залом Махаджиров и Аюхаа широко представлены различные субаэральные гипсовые спелеотемы – антолиты, «волдыри», зернистые корочки (рис. 6). Такие формы распространены во многих пещерах карбонатного карста и связаны с трещинно-капиллярным питанием при наличии испарительного барьера и источника сульфатов (Hill, Forti, 1997). Сами по себе они не являются показателями сернокислотного спелеогенеза, поскольку широко распространены и в пещерах эпигенного происхождения, например, при наличии доступных для окис-



Рис. 6. Гипсовые спелеотемы на участке грот Оленя – начало Кораллитовой галереи.

a – антолиты; б – кристаллические сростки в отложениях пола; в – агрегаты по трещинам; г – гипсовые «волдыри»; д, е – кристаллически-зернистые корки.

Fig. 6. Gypsum speleothems in the Deer Grotto – beginning of the Corallite Gallery area.

a – antholites; 6 – crystalline aggregates of the bottom deposits; B – aggregates of fractures; r – gypsum «blisters»; d, e – crystalline-granular crust.

ления сульфидов или органически-связанной серы во вмещающих породах.

Области распространение различных морфологических типов гипса, выделенных нами по результатам полевых наблюдений, а также положение образцов, обсуждаемых в настоящей статье, показаны на плане пещеры (рис. 7).

Структурно-морфологические особенности гипса Новоафонской пещеры

Макроскопически гипс из «карманов» в зале Анакопия имеет концентрически-полосчатую текстуру при толщине полос 0.2–0.7 мм (особенно проявленную на краевых участках) и, в целом, равнозернистую структуру. В образцах часто наблюдаются захваченные из карбонатных пород кремнистые частицы (рис. 8). Видимая полосчатость обусловлена чередованием зон, состоящих из двух различных типов зёрен: грануломорфных и кристалломорфных. На электронно-микроскопических снимках видно, что средний размер зёрен гипса «грануломорфной зоны» составляет 4– 6 мкм с редкими кристаллами до 15 мкм (рис. 9). В равнозернистой матрице гипса встречаются «кристалломорфные зоны» гипидиоморфнозернистой структуры с крупными (на порядок больше) кристаллами гипса с размерами по удлинению 30-60 мкм. Развиты субизометричные кристаллы до 10 мкм и резко контрастирующие с ними удлинённо-призматические кристаллы до 30 мкм с соотношением длины к ширине ~ 1:10; встречаются и индивиды длиной до 50-60 мкм. При ещё большем увеличении (см. рис. 9, б-г) видно, что кристаллы гипса «кристалломорфной зоны» идиоморфные, хорошо огранённые (полногранные, с двумя «головками»), слегка уплощённые (таблитчатые), с плоскими гранями и немного сглаженными рёбрами и вершинами. Индукционные поверхности совместного роста исключительно редки. Отсутствуют классические для гипса двойники вида «ласточкин хвост» галльского типа по (100) и парижского – по (101), что, наряду с идиоморфизмом кристаллов, свидетельствует об относительно спокойном росте кристаллов в свободных условиях при незначительном пересыщении. Можно предположить, что концентрическое полосчатое строение связано с особенностями протекания реакции в полости «кармана». Грануломорфный гипс предположительно формировался на фронте реакции при контакте окисляющегося сероводорода с зёрнами известняка. Кристалломорфный гипс мог сформи-



роваться в перерывах между эпизодами дегазации и дорастать из остаточных растворов.

В зале Анакопия из кор замещения отобраны различные образцы – гипса, замещённой гипсом карбонатной породы с кремнистыми включениями и окремнелые останки меловой фауны (рис. 10). Макрокристаллический гипс широко распространён в корах зала Анакопия (см. рис. 10а). Он представляет собой слой плотно упакованных кристаллов гипса величиной до 2-5 см. Этот гипс также часто попадается в виде обломков в обвальных отложениях зала Анакопия (наряду с микрокристаллическим гипсом) при обрушении кор со стен. Формирование крупных кристаллов происходило внутри матрикса неконсолидированного или частично консолидированного микрокристаллического гипса, как правило, на границе с коренными известняками. Скорее всего, формирование крупнокристаллического гипса происходило путём переотложения. Макроскопически агрегат образца NAP-4 имеет зональное строение. Для внутренней зоны характерен разнонаправленный рост плотно *Рис.* 7. Области распространения гипсовых отложений в зале Анакопия (а) и в Кораллитовой галерее (б).

 гипсовые «карманы»; 2 – коры замещения; 3 – обвальные блоки микрокристалического гипса; 4 – неконсолидированный микрокристаллический гипс; 5 – гипсовые спелеотемы капиллярного питания (антолиты, антолитовые коры, «волдыри», иглы); 6 – номера образцов.

Fig. 7. Distribution of gypsum deposits in the Anakopiya Hall (a) and Corallite Gallery (6).

1 – gypsum «pockets»; 2 – replacement crusts; 3 – landslide blocks of microcristalline gypsum; 4 – unconsolidated microcrystalline gypsum; 5 – gypsum speleotemes of capillary supply (antholites, antholite crust, «blisters», needles); 6 – sample numbers.

упакованных кристаллов на множестве затравок с явлениями геометрического отбора и механическими деформациями индивидов. Чётко выраженные светлые полосы, в которые утыкаются кристаллы, маркируют первичные контуры полости, заполнявшейся гипсом. Верхняя часть агрегата представляет собой вторую генерацию кристаллов, образовавшуюся при увеличении полости. Судя по положению зон макрокристаллического гипса внутри кор замещения, мы предполагаем, что он формировался в трещинах при гравитационном отслаивании микрокристаллического гипса. На электронномикроскопических снимках этого гипса видно, что кристаллы подверглись механической деформации и фрагментации по спайности на отдельные пластинки (некоторые обломки имеют следы регенерации). Такие деформации могут объясняться ростом кристаллов в ограниченном пространстве трещины при механических смещениях фрагментов коры по трещине.

Нередко встречаются участки частично замещённой гипсом карбонатной породы в виде релик-



Рис. 8. Детали строения гипса из «карманов» зала Анакопия.

а – кремнистые включения из вмещающих пород (показаны стрелкой); б – элементы концентрически-полосчатого строения гипса.

Fig. 8. Details of gypsum structure from the «pockets» of the Anakopiya Hall.

a - silica inclusions from host rocks (arrows); 6 - elements of concentrically-banded gypsum texture.



Рис. 9. Массивный микрокристаллический гипс из «кармана замешения» в зале Анакопия.

а – грануломорфная и кристалломорфная зоны гипсового агрегата; б-г - субизометричные и удлинённо-призматические кристаллы гипса. Образец NAP-1, СЭМ-фото.

Fig. 9. Massive microcrystalline gypsum from the «replacement pocket» in the Anakopiya Hall.

a - granular and crystallomorphic gypsum zone; 6-r - subisometric and elongated-prismatic gypsum crystals. Sample NAP-1, SEM-photo.



Рис. 10. Образцы из кор замещения в зале Анакопия.

а – макрокристаллический гипс; б – фрагмент частично замещённой гипсом карбонатной породы с кремневым включением; в-д – окремнённые останки меловой фауны; е – переотложенная современная гипсовая корочка. Fig. 10. Samples taken from the replacement core in Anakopiya hall.

a - macrocrystalline gypsum; 6 - a fragment of gypsum partially replacement carbonate rock with siliceous inclusion inside; $B-\pi$ – silicified balances the Cretaceous fauna; e - gypsum crust redeposited in modern conditions.



Рис. 11. Гипс-карбонатная порода с вторичной гипсовой оторочкой. Fig. 11. Gypsum-carbonate rock with secondary gypsum rim.

МИНЕРАЛОГИЯ № 3 2016

тов внутри коры замещения (образец NAP-7; см. рис. 10б, 11). Наблюдается сильная микритизация породы – объёмная межзерновая дезинтеграция матрикса, сделавшая её хрупкой (поэтому образцы самой породы не были исследованы электронно-микроскопическим методом). Оптические наблюдения показали, что гипс находится внутри карбонатного матрикса в виде тонких прожилков, развитых по сети трещинок. Подобные изменения известняков в реакционной зоне сернокислотной коррозии типичны для SAS (Palmer M., Palmer A., 2012). Внешняя гипсовая оторочка образца NAP-8 представлена плотно прилегающими друг к другу пластинчатыми индивидами гипса, ориентированными субперпендикулярно подложке. По всей видимости, их образование связано с капиллярным переносом сульфата кальция из породы и кристаллизацией на испарительном барьере.

В гипсовой коре замещения из зала Анакопия найден сегмент криноидеи (образец CN-120; см. рис. 10г, рис. 12); по данным ЭДС-анализа, её внешний скелет полностью замещён диоксидом кремния, что обусловило сохранность при сернокислотном растворении известняка. При этом внутренняя полость, изначально содержавшая карбонатный материал, замещена тонкопластинчатым гипсом. В строении переотложенной гипсовой корочки с поверхности известняка (см. рис. 10е), расположенной ниже сохранившихся кор замещения, видно, что большинство зёрен имеют размер более 1.5 мм и сильно разрушены (рис. 13). По сохранившимся плоскостям можно предположить, что изначально это были плоскогранные кристаллы с выраженными ступенями роста. Скорее всего, они выросли в слое стекающих по стене гравитационных вод, насыщавшихся сульфатом кальция при прохождении сквозь коры замещения. Наблюдающиеся формы разрушения на зёрнах обусловлены механической дезинтеграцией (преимущественно по спайности) и, реже, растворением. Специфические формы растворения - изометричные ямки травления – проявлены на части зёрен. Такая картина разрушения связана с сезонной сменой микроклиматических условий в зале Анакопия: в летнее время кристаллы подвергаются растворению конденсационными водами (при поверхностно контролируемой кинетике с изометричными формами травления, не «привязанными» к кристаллографическим элементам), а зимой - высыханию и растрескиванию.

В верхней части грота Оленя на осыпи найдены участки развития неконсолидированного микрокристаллического мучнистого гипса и его сростков (рис. 14а). Мучнистый гипс сложен индивидуальными мелкими кристаллами преимущественно субизометричного облика (см. рис. 14б-в). Мелкие индивиды имеют размер 3-4 мкм; крупные достигают 15-20 мкм. Реже встречаются удлинённо-призматические кристаллы длиной до 18 мкм при ширине до 6 мкм. Совсем редко встречаются незакономерные (видимо, адгезионные) сростки нескольких кристаллов различной размерности. Ямки травления на гранях кристаллов и слегка сглаженные рёбра и вершины кристаллов свидетельствуют об их незначительном растворении. Расположенные ниже по осыпи отложения визуально представляют собой белые сахаровидные зернистые агрегаты со сложными по форме более крупными (1.2-1.5 мм) зёрнами гипса некристаллографичного облика; их «влажный» вид свидетельствует о том, что гипс рос на месте при поровом питании из пересыщенного раствора (см. рис. 14г). Периоды роста, вероятно, сменялись периодами растворения, когда субстрат (порода) наполнялся слабоминерализованными водами. На субиндивидах отчётливо видны ступенчатые грани либо роста, либо растворения (скорей всего и того, и другого процесса) (см. рис. 14д-ж). Взаимное расположение этих типов гипса даёт основание предположить, что сростки являются результатом переотложения гипса.

Изотопный состав серы гипса Новоафонской пещеры

Одним из информативных методов установления генезиса сульфатов является изучение изотопного состава серы (Фор, 1989; Eckardt, 2001). Средние значения $\delta^{34}S$ в различных геологических объектах изменяются в широком диапазоне: от -50 до +35 ‰ СDT. Сера магматического происхождения обычно незначительно обогащена тяжёлым изотопом. Остаточные нередуцированные сульфаты в океанических водах, а также формировавшиеся из них эвапориты имеют тяжёлый изотопный состав серы, который в геологической истории Земли варьировал в широком диапазоне с максимумом +30...+35 ‰ в кембрии и ордовике и минимумом +9...+13 ‰ в пермском периоде. При кристаллизации гипса из водных растворов происходит незначительное фракционирование изотопов серы, при-



Рис. 12. Окремнённый сегмент криноидеи (а, б) из коры замещения в зале Анакопия и заполненная гипсом внутренняя полость криноидеи (в).

Fig. 12. Silicified segment of crinoids (a, b) from the replacement crust of the Anakopiya Hall and internal crinoid cavity filled with gypsum (B).



Рис. 14. Мучнистый гипс на вершине осыпи в гроте Оленя (а-в) и микросростки гипса на участке ниже по осыпи (г-ж).

а, г – натурные фото; б, в, д, ж – СЭМ-фото.

Fig. 14. Powdery gypsum on talus top of the Deer Grotto (a–B) and gypsum microintergrowths located below (r–ж). a, r – field photos; 6, B, d, w – SEM-photoYbify,ftd.

водящее к обогащению гипса тяжёлым изотопом $ha + 1.65 \pm 0.12$ ‰ (Thode, Monster, 1965).

Наиболее значительным фактором фракционирования изотопов серы является бактериальная сульфатредукция, приводящая к отрицательному «сдвигу» в среднем на –30 ‰ для продуцируемого сероводорода (величина изотопного сдвига изменяется в широких пределах в зависимости от скорости реакции, количества доступных сульфатов, и т.д.). При этом резервуар остаточного сульфата обогащается тяжёлым изотопом. Изотопный состав сульфидов и серы, образованных при процессах биологической редукции, широко варьирует, составляя в среднем –12 ‰ (Seal, 2006).

Проведено сравнение изотопного состава серы 8-ми образцов гипса из Новоафонской пещеры с таковым для древних и современных морских сульфатов и современных минеральных образований в ряде пещер сернокислотного спелеогенеза (см. таблицу, рис. 15). Массивный микрокристаллический гипс, описанный З.К. Тинтилозовым как эвапоритовый (образец NAP-1), и микритизованная гипс-карбонатная порода (образец NAP-7) имеют лёгкий изотопный состав (от -8.9 до -9.9 ‰), что не согласуется с гипотезой о морском осадочном происхождении гипса в Новоафонской пещере, поскольку состав серы нижнемеловых эвапоритов находится в диапазоне +13 ‰...+19 ‰ (Claypool et al., 1980; Strauss, 1997). Вторичные гипсовые отложения зала Анакопия, образованные путём переотложения и перекристаллизации (NAP-2, 3, 4, 8), имеют состав от -10.98 до -8.83 ‰.

Обсуждение результатов

Согласно современным представлениям о сернокислотном спелеогенезе (Hose et al., 2000; Forti et al. др., 2002, Galdenzi, Maruoka, 2003; De Waele et al., 2015), можно предположить, что формирование кор и «карманов» замещения в зале Анакопия происходило в субаэральных условиях при окислении на стенах пещеры конденсата, насыщенного сероводородом при дегазации последнего из сероводородных вод. Макрокристаллические формы гипса, в большом количестве присутствующие в гипсовых отложениях, судя по всему, являются продуктом преобразования первичного «спелеогенного» микрокристаллического гипса. Представленная схема (рис. 16) в обобщённом виде иллюстрирует динамику процессов сернокислотного спелеогенеза в зале Анакопия Новоафонской пещеры.

По изотопному составу серы все исследованные образцы гипса попадают в диапазон, характерный для сульфатов пещер сернокислотного растворения (см. рис. 15). Лёгкий изотопный состав гипса в таких пещерах (являющийся одним из важнейших индикаторов этого процесса) обусловлен упомянутым выше фракционированием при бактериальной сульфатредукции (в карбонатных толщах окисляется сероводород, являющийся её продуктом). Полученные нами данные подтверждают гипотезу о сернокислотном происхождении гипса Новоафонской пещеры.

Отметим, что «классические» признаки SAS (мощные коры замещения, большое количество консолидированного и неконсолидированного микрокристаллического гипсового материала в отложениях) проявлены только в зале Анакопия и в ближней части зала Махаджиров – в зоне, не подвергающейся затоплению при паводках. Область, в которой встречаются «карманы», ещё более локальна и расположена вблизи озера Анатолия (наиболее высокая плотность «карманов» отмечается на сводах над озером), что позволяет предположить, что сероводородные воды вторгались в полость пещеры на данном участке.

Происхождение найденного неконсолидированного микрокристаллического гипса, слагающего скопления наподобие «муравьиных куч» в гроте Оленя (образец NAP-5), пока не до конца понятно. Подобные отложения также типичны для сернокислотных пещер (Galdenzi, Maruoka, 2003), а изотопный состав серы этого гипса близок сере гипса из кор замещения в зале Анакопия. Однако в этой части пещеры не найдено признаков сернокислотной проработки, описанных для зала Анакопия. Также пока не понято происхождение гипсовых спелеотем капиллярного питания, в большом количестве встречающихся на участке между залом Нартаа и Аюхаа. Скорее всего, они имеют иной, не связанный с процессом SAS, генезис.

Полученные нами данные по изотопному составу серы позволяет уверенно сказать, что гипс в Новоафонской пещере не является первично-осадочным. В то же время, изотопный анализ серы не даёт возможности различить «спелеогенный гипс», образовавшийся по SAS-механизму, от других типов гипса – будь то продукты преобразования (переотложения) SAS-гипса или других процессов (например, за счёт образования серной кислоты при окислении сульфидов или органической серы во вмещающих породах).

Таблица

Изотопный состав серы гипса из Новоафонской пещеры

Table

Sulfur isotopic composition of gypsum of the New Athos cave

N⁰	N⁰	Описание	δ ³⁴ S ‰,
п/п	пробы		CDT
Коры замещения в зале Анакопия			
1	NAP-1	Белый гипс микрокристаллической структуры из «кармана», описанный З К Тинтилоговым (1983), как морской званоритовый	-8.94
2	NAP-2	Белая микрокристаллическая вторично переотложенная гипсовая корочка.	-8.83
3	NAP-3	Корродированные кристаллы гипса (1–2 см) в трещине.	-9.89
4	NAP-4	Крупнокристаллический агрегат гипса.	-10.98
5	NAP-7	Гипс-карбонатная микритизованная порода вокруг кремнистого включения.	-9.35
6	NAP-8	Современная волокнистая «селенитовая» корка капиллярного питания, переотложенная из гипс-карбонатной породы.	-9.34
Грот Оленя – начало Кораллитовой галереи			
7	NAP-5	Неконсолидированный микрокристаллический гипс на верху грота Оленя.	-9.49
8	NAP-6	Кристаллически-зернистые корки гипса на глыбах и кальцитовых отложениях в начале Кораллитовой галереи.	-14.33

Примечание. Погрешность измерений ± 0.21 ‰.

Note. Measurement error is ± 0.21 ‰.



Рис. 15. Изотопный состав серы гипса Новоафонской пещеры в сравнении с составом серы гипса в известных пещерах сернокислотного спелеогенеза.

Fig. 15. Sulfur isotopic composition of gypsum of the New Athos cave in comparison with sulfur isotopic composition of caves with sulfuric acid speleogenesis.

Отдельно стоит вопрос об источнике сероводородных вод, участвовавших в SAS. В причерноморской полосе Абхазии такие воды известны: это сероводородные хлоридно-натриевые напорные термальные воды, приуроченные к нижней части верхнемеловой толщи. Средняя глубина залегания этого водоносного горизонта составляет 500– 600 м (Гидрогеология СССР, 1970), и из него происходит подток минеральных вод в воклюз р. Псырцха (Dublyansky, 1980). Естественные выходы вод этого горизонта известны в 4 км к западу от Нового Афона – это минеральный сероводородный Петропавловский (Приморский) источник на правом берегу р. Цквара. Аналогичные воды в районах городов Сухум и Новая Гагра вскрыты глубокими скважинами (Букия и др., 1971). В литературе нет единого мнения о происхождении этих вод, но, видимо, это древние захоронённые метаморфизи-

МИНЕРАЛОГИЯ № 3 2016



Рис. 16. Схема процессов сернокислотного спелеогенеза на примере коры замещения зала Анакопия. 1-этап сернокислотного спелеогенеза (SAS); 2-формирование крупнокристаллического гипса; 3-современный этап – разрушение и обрушение гипсовых кор.

Fig. 16. Scheme of processes of supfuric acid speleogenesis on example of the replacement crust of the Anakopiya Hall. 1 – stage of sulfuric acid speleogenesis (SAS); 2 – formation of coarse-crystalline gypsum; 3 – destruction and collapse of the gypsum crusts (modern stage).

рованные морские воды, сходные по составу и генезису с водами Мацестинского месторождения. Важной особенностью вод этого типа является наличие сероводорода, но при незначительном содержании сульфатов (Гидрогеология СССР, 1970), что объясняют полным биохимическим восстановлением морских сульфатов в процессе метаморфизации (Панкина и др., 1966).

Изменение карбонатного субстрата, подвергавшегося сернокислотной проработке, надо учитывать для понимания проблемы повышенной обвалоопасности, наблюдающейся в зале Анакопия. При сернокислотных процессах количество молей разложившегося CaCO₃ и образованного CaSO₄·2H₂O одинаково, но молярный объём гипса в два раза больше, чем у кальцита (White W., White E., 2003). Отлагаясь в трещинах и порах реакционной зоны, гипс за счёт кристаллизационного давления может нарушать прочность пород и делать их более уязвимыми к дальнейшему физическому выветриванию.

Заключение

Проведённые нами исследования позволяют сделать вывод, что формирование массивных гипсовых отложений в южных залах Новоафонской пещеры происходило путём замещения гипсом карбонатных пород в сернокислотных условиях. Наиболее важными аргументами в поддержку этого заключения является: наследование гипсом текстурных и структурных особенностей известняка; присутствие в гипсовом слое остатков нижнемеловой фауны; наличие в известняках и в гипсе криноидей, маркирующих нормальную солёность морской воды палеобассейна; наличие в гипсе кремнистых стяжений, типичных для вмещающих известняков; наличие «карманов замещения» характерной морфологической формы пещер сернокислотного растворения. Все исследованные образцы гипса имеют лёгкий изотопный состав серы (от -14.3 до -8.8 ‰), характерный для сульфатов пещер сернокислотного растворения и значительно «облегчённый» по отношению к осадочным сульфатам верхнемелового возраста (от +13 до +19 ‰).

Полученные результаты согласуются с гипотезой В.Н. Дублянского о гипогенном происхождении южных залов пещеры с участием минеральных сероводородных вод глубинной циркуляции и делают актуальным изучение пещеры с позиции современных представлений о сернокислотном спелеогенезе (SAS).

Выражаем благодарность Ю.В. Дублянскому (Австрия) и А.Б. Климчуку (Украина) за помощь в работе над статьей, Ю.С. Ляхницкому (Санкт-Петербург) за обсуждение и советы, Ј. De Waele (Италия) за консультации, а также всем сотрудникам экскурсионного комплекса пещеры и Д.С. Казадаеву и К.Ю. Воробьевой за помощь в полевых работах. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-54-40011 Абх_а.

Литература

Бугрова И.Ю. Морские организмы как индикаторы условий осадконакопления в древних бассейнах // Учебное пособие. СПб.: СПбГУ. 2006. 104 с.

Букия С.Г., Колосовская О.В., Абамелик Е.М. Геологическая карта и карта полезных ископаемых Абхазской АССР (м-б 1:50 000). Объяснительная записка. М. 1971. 337 с.

Гидрогеология СССР. Т. 10: Грузинская ССР. М.: Издательство «Недра», 1970. 404 с.

Дублянский В.Н., Тинтилозов З.К., Еремин В.И., Шутов Ю.И. Гидрогеологические особенности и происхождение Новоафонской пещеры // Природа и хозяйство Грузии. 1977. С. 40–45.

Дуров С.А. К вопросу о происхождении солевого состава карстовых вод // Укр. хим. журн. Киев: АН УССР, 1956. Т. ХХІІ. Вып. 1. С. 106–111.

Климчук А.Б. Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста. Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. 180 с.

Кутырев Э.И., Михайлов Б.М., Ляхницкий Ю.С. Карстовые месторождения. Л.: Недра, 1989. 311 с.

Панкина О.Г., Мехтиева В.Л., Гриненко В.А., Чурмантеева М.Н. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом // Геохимия. 1966. № 9. С. 1087–1094.

Тинтилозов 3.К. Новоафонская пещерная система. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 151 с.

Фор Г. Основы изотопной геологии М.: Мир, 1989. 590 с.

Экба Я.А., Дбар Р.С., Ахсалба А.К., Кудерина Т.М. Гидрология и гидрохимия карстовых подземных вод Новоафонской пещеры // Мат. V НПК «Карст и пещеры Кавказа». Сочи, 2014. С. 9–18.

Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H. and Zak I. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // Chem. Geol. 1980. № 28. P. 199–260.

De Waele J., Audra Ph., Madonia G., Vattano M., Plan L., D'Angeli I.M., Bigot J.-Y., Nobŭcourt J.C. Sulfuric acid speleogenesis (SAS) close to the water table: Examples from southern France, Austria, and Sicily // Geomorphology. 2015. № 253. P. 452–467.

Dublyansky V.N. Hydrothermal karst in Alpine folded belt of southern part of USSR // Kras. Spel. 1980. V. XII. P. 18–38.

Eckardt F. The origin of sulphates: an example of sulphur isotopic applications // Progress in physical geography. 2001. V. 25. №. 4. P. 512–519.

Egemeier S.J., Cavern development by thermal waters // National Speleological Society Bulletin. 1981. V. 43. P. 31–51.

Engel A.S., Stern L.A., Bennett P.C. Microbial contributions to cave formation: New insights into sulfuric acid speleogenesis // Geology. 2004. V. 32. N_{\odot} . 5. C. 369–372.

Forti P., Galdenzi S., Sarbu S.M. The hypogenic caves: a powerful tool for the study of seeps and their environmental effects // Continental shelf research. 2002. V. 22. №. 16. P. 2373–2386.

Galdenzi S., Maruoka T. Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy // Journal of Cave and Karst Studies. 2003. V. 65. № 2. P. 111–125.

Hill C.A. Geology of Carlsbad cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas. New Mex // Bur. Min. Mineral Resour. Mem. 1987. V. 117. P. 1–150.

Hill C.A., Forti P. Cave minerals of the world. 2nd ed. Huntsville, AL: National Speleological Society, 1997. 463 p.

Hose L.D., Palmer A.N., Palmer M.V., Northup D.E., Boston P.J., DuChene H.R. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment // Chemical Geology. 2000. V. 169. № 3. P. 399–423.

Hose L.D., Pisarowicz 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. V. 61. P. 13–21.

Onac B.P., Wynn J.G., Sumrall J.B. Tracing the sources of cave sulfates: a unique case from Cerna Valley, Romania // Chemical Geology. 2011. V. 288. № 3. P. 105–114.

Palmer M.V., Palmer A.N. Petrographic and isotopic evidence for late-stage processes in sulfuric acid caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico, USA // International Journal of Speleology. 2012. N_{O} 41 (2). P. 231–250.

Piccini L., De Waele J., Galli E., Polyak V.J., Bernasconi S.M., Asmerom Y. Sulphuric acid speleogenesis and landscape evolution: Montecchio cave, Albegna river valley (Southern Tuscany, Italy) // Geomorphology. 2015. V. 229. P. 134–143.

Plan L., Tschegg C., De Waele J., Spötl C. Corrosion morphology and cave wall alteration in an Alpine sulfuric acid cave (Kraushöhle, Austria) // Geomorphology. 2012. V. 169. P. 45–54. *Polyak V.J.* Clays and associated minerals in caves of the Guadalupe mountains, New Mexico // PhD thesis. Texas Tech University, 1998. 190 p.

Polyak V.J., Provencio P. By-product materials relatied to $H_2S-H_2SO_4$ -influenced speleogenesis of Carlsbad, Lechuguilla, and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico // Journal of Cave and Karst Studies. 2001. No 63 (1). P. 23–32.

Puchelt H., Blum N. Geochemische Aspekte der Bildung des Gipsvorkommens der Kraushöhle/ Steiermark. Oberrhein // Geol. Abh. 1989. № 35. P. 87–99.

Seal R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // Reviews in mineralogy and geochemistry. 2006. № 61. P. 633–677.

Strauss H. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 1997. V. 132. P. 97–118.

Temovski M., Audra P., Mihevc A., Spangenberg J., Polyak V., McIntosh W., Bigot J.Y. Hypogenic origin of Cave Provalata, Republic of Macedonia: rare case of successive thermal carbonic and sulfuric acid speleogenesis // Int. J. Speleol. 2013. № 42. P. 235– 246.

Thode H.G., Monster J. Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas // Am. Assoc. Petrol. Geologists, Mere. 1965. N_{\odot} 4. P. 367–377.

Vattano M. et al. Acqua Fitusa Cave: an example of inactive water-table sulphuric acid cave in Central Sicily // Rend. Online Soc Geol It. 2012. V. 21. P. 637–639.

White W.B., White E.L. Gypsum wedging and cavern breakdown: Studies in the Mammoth Cave System Kentucky // Journal of Cave and Karst Studies. 2003. V. 65. № 1. P. 43–52.

Yonge C.J., Krouse H.R. The origin of sulphates in Castleguard cave, Columbia icefields, Canada // Chemical Geology: Isotope Geoscience section. 1987. V. 65. № 3. P. 427–433.

Поступила в редакцию 1 августа 2016 г.