

ГОРНОПРОМЫШЛЕННАЯ ГЕОЛОГИЯ, ГИДРОЛОГИЯ И ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 549.742.111+550.4

DOI: 10.7242/echo.2019.1.1

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИОГЕННОГО КАЛЬЦИТА ИЗ ПЕЩЕРЫ БОЛЬШАЯ ПОНЫШСКАЯ

О.И. КАДЕБСКАЯ, Ю.В. ДУБЛЯНСКИЙ, О.В. КОРОТЧЕНКОВА

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Криогенный кальцит был выявлен и описан авторами в 24 пещерах Урала. В данной статье описывается одна из пещер – Большая Поньшская (Средний Урал), где были зафиксированы данные минеральные образования. Изучение химического состава кальцита показало наличие в них примеси магния, серы и кремния. Такой кальцит по сравнению с обычным натёчным кальцитом имеет более облегченный изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ от -18,1 до -23,2 ‰ VPDB. Криогенная минерализация происходила в периоды интерстадиалов (потеплений). $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -датировки позволили установить период потепления – интерстадиал GI14 (52,5 тыс. лет назад) морской изотопной стадии плейстоцена в пределах Среднего Урала.

Ключевые слова: пещеры, криогенез, минералы, палеоклимат, межледниковья.

Общие сведения о пещере. Пещера находится в 4 км от устья р. Поньш, в Чусовском районе карбонатного карста Западно-Уральской складчатой зоны, и образована в толстослоистых визейских известняках, Карстующиеся породы в этом районе образуют сложную систему складок, вытянутых в северо-западном направлении примерно по азимуту 335-345°. Протяженность пещеры составляет 188 м, глубина – 50 м (рис. 1). Вход в пещеру расположен на высоте 50 м на правом берегу р. Поньш, в 150 м на северо-восток от сероводородного источника, который находится у уреза воды. Со слов спелеологов, при раскопках в 1975 г. в пещере был замечен запах сероводорода, что, вероятно, указывает на связь пещеры с источником.

Вход представляет собой небольшой лаз под трехметровой скалой, который идет вниз под углом 30°. Протяженность лаза 8-10 м. В дальнейшем лаз выходит в объемную галерею, которая имеет северо-западную ориентировку. Галерея состоит из 4 объемных гротов, связанных между собой узкими переходами. Наиболее объемный грот (на рис. 1, № 4) находится в самой дальней части пещеры. Он представляет собой большой обвальный зал с осыпью, состоящей из большого количества крупных глыб. Зал имеет длину до 20 м, ширину около 10-12 м, и высоту до 10 м. В привходовой части грота пермскими и лысьвенскими спелеологами в 2016 г. были найдены кристаллы кальцита. Пробы кальцита были отобраны нами в августе 2017 г. Для измерения температуры воздуха в гроте 4 в период с 5 августа 2017 г. по 5 августа 2018 г. был установлен даталоггер НОВО Water Temp Pro v2 (погрешность измерения 0,1°C, измерения проводились с часовым интервалом). Было установлено, что в течение всего года температура в гроте стабильна и составляет +3,83-+3,85°C.

Материал и методы. Изучение морфологии и химического состава кальцита проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350/X-max 20 в Горном институте УрО РАН (аналитик О.В. Коротченкова). Изотопные анализы углерода и кислорода выполнялись в Innsbruck Quaternary Group при Инсбрукском университете (руководитель – академик Австрийской академии наук, профессор К. Шпётль) на масс-спектрометре Delta V (Thermo Fisher Scientific), оснащённом

автоматической линией для анализа карбонатов на основе интерфейса GASBENCH (Thermo Fisher Scientific) по методике, изложенной в Spötl & Vennemann (2003).

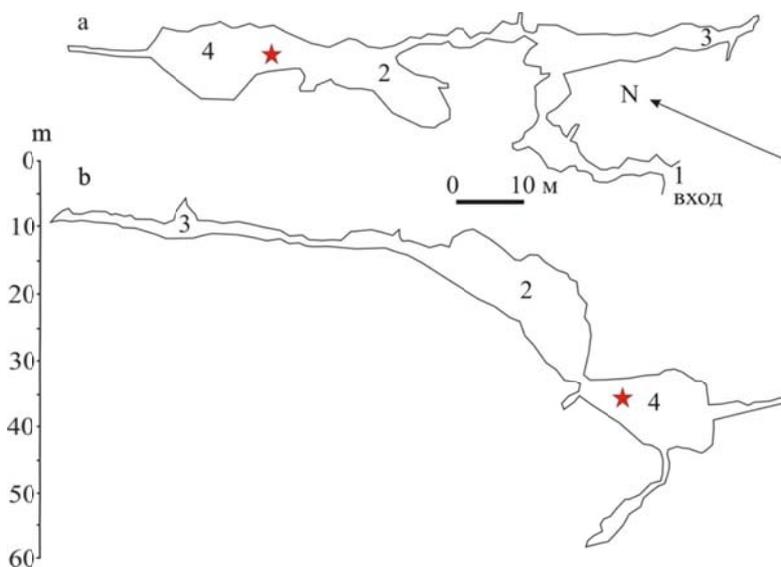


Рис. 1. Места отбора образцов пещерных отложений и расположение станции мониторинга температуры (указано звездочкой) на плане (а) пещеры и разрезе (б) пещеры Большая Поньшская. План и разрез составлены по материалам съемки спелеосекции «ВИВ» (г. Пермь), 1975 г.

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -датировки были выполнены методом масс-спектрометрии с термической ионизацией (TIMS). Изотопы U-серии были измерены на масс-спектрометре MAT 262 RPQ TIMS в университете г. Шьян (Китай, руководитель Х. Ченг). Все коэффициенты активности были вычислены при помощи констант радиоактивного распада по Cheng et al. (2000) и скорректированы по детритовому Th, предполагая, что кларковое соотношение $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ для детритового материала равно 3,8, и ^{234}U и ^{238}U находятся в вековом равновесии. Абсолютные даты указаны в тыс. лет назад (от 1950 г.).

Морфология кальцита. Крупная фракция на 100% состоит из агрегатов расщепленных кристаллов (почти до сферолитов), практически все агрегаты имеют темно-коричневую окраску с участками белого налета (рис. 2-а, б). Отдан на датирование как образец PON-1. Иногда встречаются агрегаты, обросшие более поздней генерацией мелких кристаллов кальцита (рис. 2-с), один агрегат имеет более светлую (молочно-шоколадную) окраску, чем остальные, в отличие от темно-коричневых агрегатов, на нем нет белого налета и мелких кристаллов (рис. 2-д).

В пробе присутствовали три полусферы, состоящие из расщепленных кристаллов с практически плоским основанием и заметным центром начала кристаллизации (рис. 3-а). На датирование отправлен образец под номером PON-2.

Фракция менее 1 см на 85% состоит из фрагментов сферолитов: дендритовидные и с видимыми участками совместного роста с кристаллами льда (рис. 3-б, с). На датирование отправлен образец под номером PON-3.

Десять процентов от общего количества составляют друзовидные корочки из мелких бежевых и прозрачных кристаллов (рис. 3-д, е) и пять процентов – расщепленные сноповидные кристаллы и их агрегаты (рис. 3-ф).

Химический состав кальцита. Изучение химического состава кальцита проб PON-1 и PON-3 показало наличие в них примеси магния, серы и кремния. Оба относятся к низкомагнезиальным кальцитам с содержанием магнезитовой

молекулы до 1,35 и 0,23 % соответственно. Содержание ангидритовой молекулы в PON-1 составляет в среднем около 2,25 %, а в пробе PON-3 – 1,7. Поведение кремния обратное – в первом образце его меньше (2,34 % SiO_2) относительно второго (3,08). Примесь серы объясняется сульфатно-карбонатным составом растворов, из которых кристаллизовался кальцит, кремнезем же, вероятно, присутствует в сферолитах как механическая примесь.

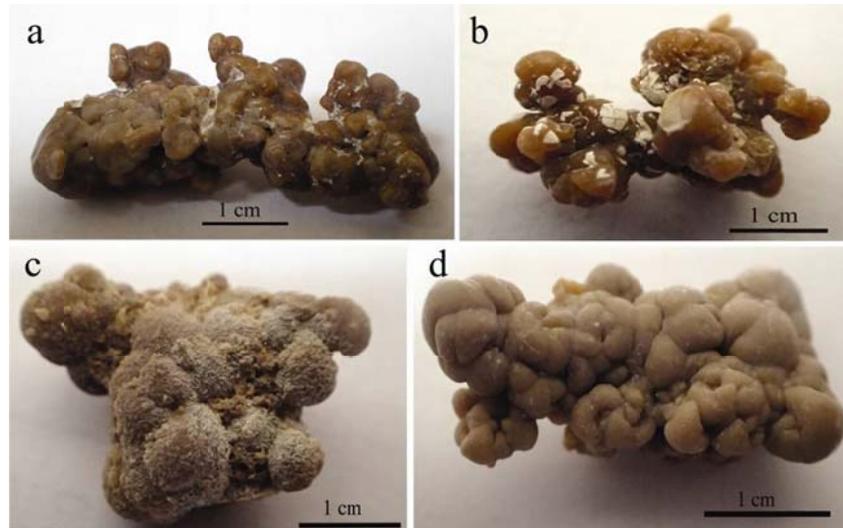


Рис. 2. Морфология кальцита (фракция более 1 см) из пещеры Большая Поньшская: а – агрегаты темно-коричневого цвета расщепленных (практически до сферолитов) кристаллов; б – агрегаты с белым налетом; с – агрегат с мелкими кристаллами кальцита на поверхности; д – агрегат расщепленных кристаллов светло-коричневой окраски

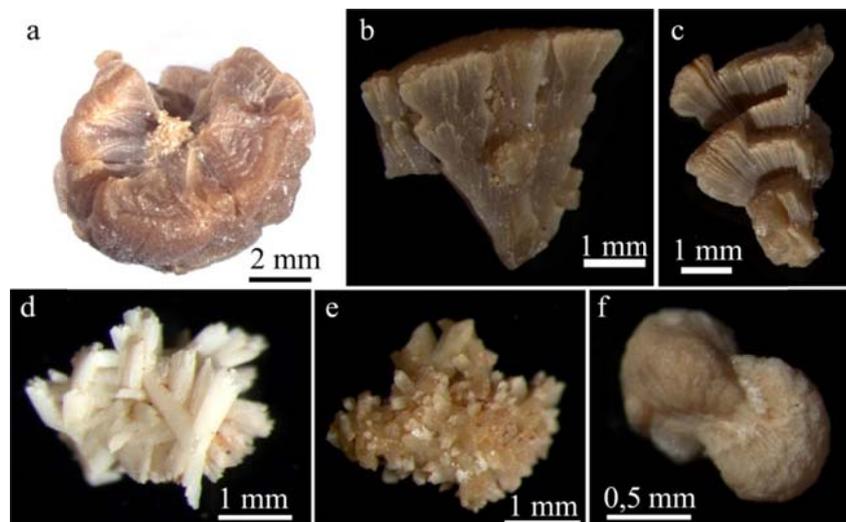


Рис. 3. Морфология кальцита из пещеры Большая Поньшская (фракция менее 1 см): а – расщепленные кристаллы (полусферы) с дефектами роста; б, с – фрагменты сферолитов: дендритовидные и с видимыми участками совместного роста с кристаллами льда; д, е – друзовидные корочки из мелких бежевых и прозрачных кристаллов; ф – расщепленные сноповидные кристаллы

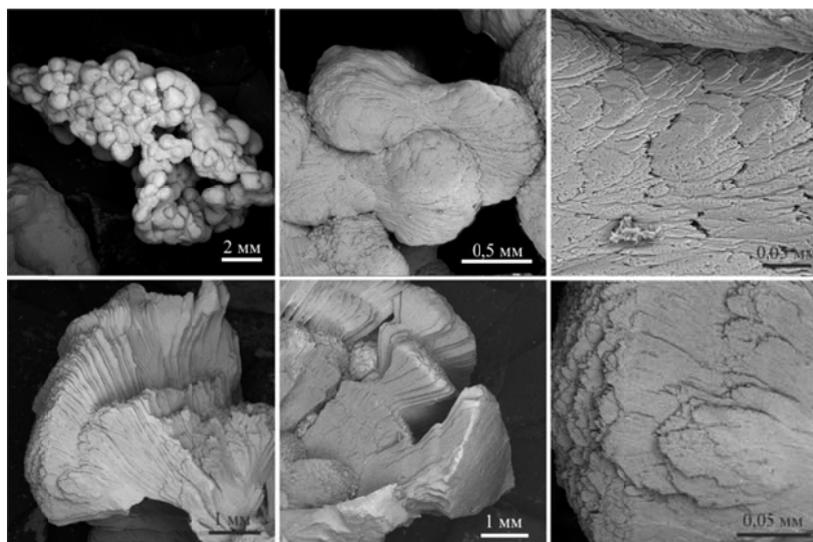


Рис. 4. Морфология кальцитовых агрегатов под электронным микроскопом. Верхний ряд – кальцит пробы PON-1, нижний ряд – PON-3

Изотопный состав кислорода и углерода. Всего было выполнено 25 анализов из образцов PON-1, 2, 3 (рис. 5). Изотопный анализ углерода и кислорода натечных спелеотем из пещер этого района составляет $\delta^{18}\text{O}$ от -8,5 до -13,5‰ VPDB (аналитическая погрешность на уровне 1σ составляет 0,1 ‰ для обоих изотопов). Кальцит из образцов PON-1, 2, 3 по сравнению с натёчным кальцитом, имеет более облегченный изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ от -18,1 до -23,2 ‰ VPDB (рис. 6). Облегченный по сравнению с натёчным кальцитом состав кислорода дает основание отнести его к криогенным минералам, образованным при медленном замерзании и ограниченной дегазации CO_2 [5]. Такие условия реализуются в пещерах на этапе деградации (протаивания) многолетней мерзлоты.



Рис. 5. Места отбора проб на изотопный состав С и О из образцов PON-1, 2, 3

Криогенный кальцит, образованный в периоды интерстадиалов, был выявлен и описан авторами во многих местах Северного, Среднего и Южного Урала [1, 3]. Во время потеплений происходило протаивание многолетнемерзлых пород настолько, что верхняя граница мерзлоты опускалась до свода пещеры. Вода поступала в пещеру, всё ещё находящуюся в зоне отрицательных температур, и замерзала. При дальнейшем потеплении, когда температура в пещере поднималась до $\sim 0^\circ\text{C}$, медленное замерзание инфильтрационной воды в небольших «бассейнах» приводило к криогенной концентрации остаточного раствора и образованию кальцита.

Th/U-датирование карбонатных образований. Три образца кальцита, которые были выбраны на датирование, по возрасту практически идентичны, от $52,345 \pm 0,200$

тыс. лет до $52,918 \pm 0,162$, что соответствует относительно краткосрочному периоду потепления – интерстадиалу GI14 (52,5 тыс. лет назад) морской изотопной стадии плейстоцена (табл.).

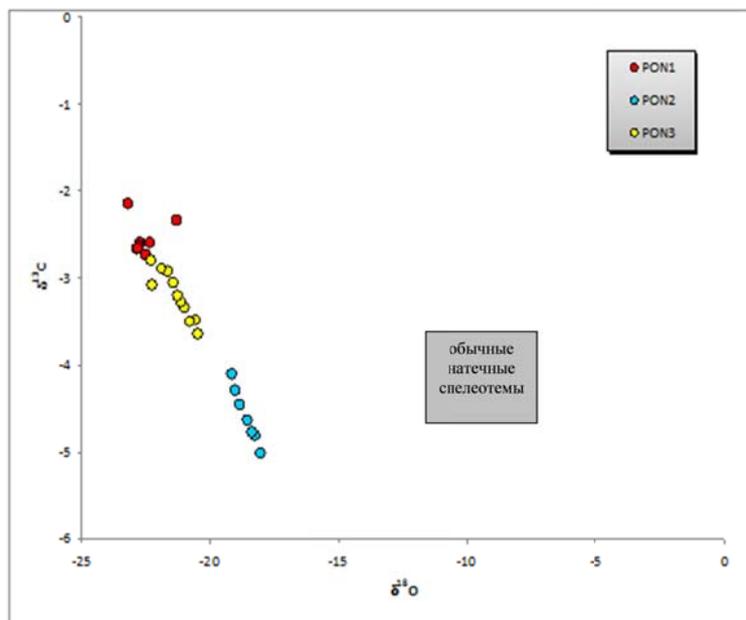


Рис. 6. Изотопный состав натечных спелеотем и образцов PON-1, 2, 3 из пещеры Большая Поньшская

Таблица

Результаты $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ датирования карбонатных образований из пещеры Большая Поньшская

№	Образец	^{238}U ppb	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (atomic $\times 10^{-6}$)	Возраст с коррекцией, тыс. лет	Относительная ошибка, %
1	PON-1	$2635,9 \pm 5,9$	666988 ± 24966	$52,477 \pm 0,182$	0,35
2	PON-2	$2493,2 \pm 4,4$	144522 ± 4102	$52,918 \pm 0,162$	0,31
3	PON-3	$2585,9 \pm 6,5$	88528 ± 1862	$52,345 \pm 0,200$	0,38

Криогенное происхождение кальцита установлено на основании характерной морфологии кристаллов и агрегатов, а также характерного «смещения» изотопного состава (облегчение O) относительно «обычных» натёков пещеры. Находка криогенного кальцита, который образовывался при таянии многолетнемерзлых пород, соответствует относительно краткосрочному периоду потепления – интерстадиалу GI14 (52,5 тыс. лет назад) морской изотопной стадии плейстоцена.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-55-14002 «Миграция границы многолетней мерзлоты на границе Европа-Азия в плейстоцене» и гранта FWF № I027070 «Pleistocene permafrost boundary shifts at the Europe-Asia border».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чайковский И.И., Кадебская О.И., Жак К. Морфология, состав, возраст и природа карбонатных сферолитов из пещер Западного Урала // Геохимия. – 2014. – № 4. – С. 373–384. DOI: 10.7868/S0016752514020046.
2. Cheng H., Edwards R.L., Hoff J., Gallup C.D., Richards D.A., Asmerom Y. The half-lives of uranium-234 and thorium-230 // *Chemical Geology*. – 2000. – V 169, № 1-2. – P. 17-33. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00157-6.
3. Dublyansky Y., Kadebskaya O., Koltai G., Töchterle P., Spötl C. Cryogenic cave calcites reveal dynamic response of Eurasian permafrost to Late Pleistocene climate change // VIII International Workshop on Ice Caves, 11-16 June, 2018, Spain. – Potes, Picos de Europa, 2018. – P. 57.
4. Spotl, C., Vennemann, T.W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2003. – V. 17, № 9. – P. 1004-1006. DOI: 10.1002/rcm.1010.
5. Žak K., Onac B.P., Kadebskaya O.I., Filippi M., Dublyansky Y., Luetscher M. Cryogenic mineral formation in caves // *Ice Caves*. / ed. A. Persoiu, S.-E. Lauritzen. – Amsterdam: Elsevier, 2018 – Part 6. – P. 123-162. DOI: 10.1016/B978-0-12-811739-2.00035-8.

УДК 551.50

DOI: 10.7242/echo.2019.1.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В г. КУНГУРЕ В 2016-2018 гг.

А.С. КАЗАНЦЕВА

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Изотопный состав атмосферных осадков представляет собой важную исходную информацию для многочисленных исследований, в том числе и для гидрогеологических. На основе количественных данных $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ исследуются режим и взаимодействие подземных вод с вмещающими породами, определяется генезис природных вод, проводится оценка доли генетической составляющей.

Целью настоящих исследований стало изучение особенностей формирования изотопного состава атмосферных осадков на территории г. Кунгур. В статье представлены основные результаты исследований, полученные в период с декабря 2016 г. по июнь 2018 г. За основу принимается методический подход GNIP, в соответствии с которым измеряется изотопный состав проб, накопленных в течение месяца. Для сравнения проанализированы данные изотопного состава атмосферных осадков ($\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$), полученные Институтом водных ресурсов РАН в период с 1970 г. по 1990 г. для г. Перми.

По результатам исследований впервые получены данные концентраций стабильных изотопов кислорода и водорода в атмосферных осадках для г. Кунгура. Уточнена локальная линия метеорных вод, выделена корреляционная взаимосвязь между изотопным составом осадков и метеорологическими параметрами (температура воздуха и количество осадков). Также отражена широтная зональность изменения изотопного состава осадков по изотопным данным, полученным для г. Перми и г. Кунгура.

Поскольку существенную роль в формировании состава подземных вод играют атмосферные осадки, то эта информация служит основой для определения условий формирования изотопного состава подземных вод на исследуемой территории.

Ключевые слова: атмосферные осадки; изотопы кислорода и водорода; Кунгур.

Введение. На территории Пермского края изотопный состав осадков ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^3\text{H}$) изучался в 1970–1990 гг. только на территории г. Перми. В данной статье представлены предварительные результаты мониторинга изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) атмосферных осадков, проведенного на станции Кунгур с декабря 2016 г. по июнь 2018 г. В декабре 2016 г. для изучения состава атмосферных осадков на территории Кунгурской лаборатории-станции был установлен пробоотборник RS-1B (Palmex, Хорватия). Пробы накапливались в течение месяца в соответствии с рекомендациями GNIP¹. В конце каждого месяца проба сливалась из пробоотборника и помещалась в ёмкость для хранения. В зимнее время твердые

¹ IAEA/GNIP: IAEA/GNIP precipitation sampling guide (V2.02 September 2014), accessed at: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip_manual_v2.02_en_hq.pdf on December 20, 2014.