

УДК 549.324.31:551.44

С.С. Потапов¹, Н.В. Паршина¹, С.А. Садыков¹, О.Я. Червяцова²

¹Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс

²ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш»,
д. Иргизлы, Башкортостан

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ($\Delta^{34}\text{S}\%$) ПИРИТА НОВОАФОНСКОЙ ПЕЩЕРЫ И ЕЁ ОКРЕСТНОСТЕЙ

С применением рентгенофазового и масспектрометрического анализов исследованы находки пирита в Новоафонской пещере и её окрестностях. Пирит окислился с поверхности, образовав снаружи налёт гётита. Пирит района села Сушка ассоциирует с марказитом. Сера ($\delta^{34}\text{S}\%$) пирита обогащена лёгким изотопом; изотопный состав варьирует от -14.21 до -34.86 $\delta^{34}\text{S}\%$, CDT. По этим параметрам пирит отвечает изотопному составу серы древних осадочных пиритов стадии диагенеза морских хемогенных осадков. Пирит района Новоафонской пещеры обогатился лёгким изотопом серы в результате фракционирования при биогенной сульфатредукции на стадии раннего диагенеза осадков и впоследствии не подвергался эпигенетическим преобразованиям.

Ключевые слова: пирит, изотопия серы, изотопное фракционирование, диагенез осадков, Новоафонская пещера, Абхазия.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2023.215

Введение. Новоафонская (Анакопийская) пещера расположена на черноморском побережье Абхазии, в городе Новый Афон. Протяжённость пещеры составляет 3285 м. Естественный вход представляет собой систему вертикальных колодцев глубиной 183 м, соединяющуюся с субгоризонтальной частью узким проходом в северо-восточной части зала Анакопия. В пещере имеются постоянные подземные озёра, гидродинамически связанные с уровнем подземных вод, подверженным значительным колебаниям при паводках. Пещерная система была исследована в начале 60-х годов, а с 1975 г. функционирует в качестве экскурсионного объекта. Для обеспечения доступа туристов был пробит 1175-метровый тоннель. Также пройдены три штольни и дренажный тоннель протяжённостью более 2000 м (рис. 1). Пещера заложена в западной части хребта Аж-Амгва, имеющего антиклинальное строение, в 300-метровой толще толстослоистых локально доломитизированных кремнистых известняков баррема (K_1b), слагающих ядро антиклинали. Район пещеры имеет сложное тектоническое строение [10].

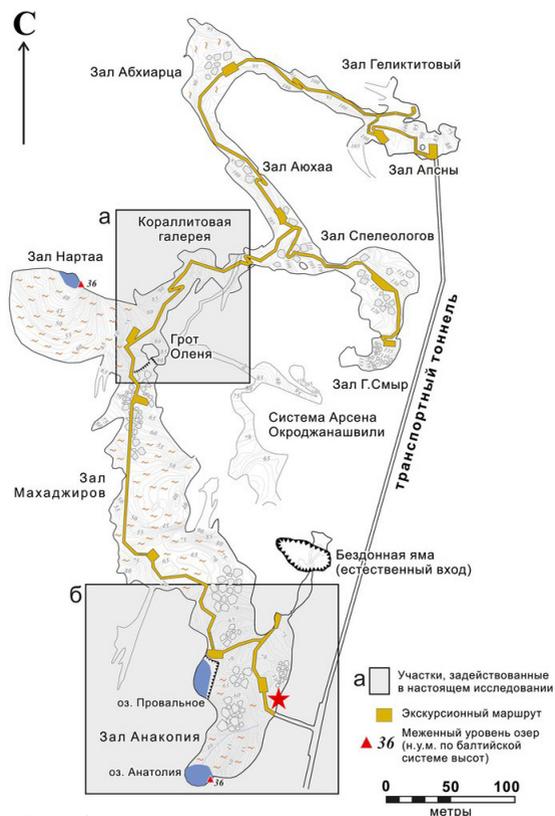


Рис. 1. Схема Новоафонской пещеры и место находки пирита в зале Анапокия, отмеченное красной звездочкой

Для столь мощной карстовой системы, как Новоафонская пещера, характерна длительная поэтапная история формирования полостей с наложением (телескопированием) процессов эпигенного и гипогенного карста с признаками проявления гидротермального карста, сернокислотного спелеогенеза, современного эпигенного карста. Значительный вклад в формировании подземных полостей, безусловно, внёс сернокислотный спелеогенез (*Sulfuric Acid Speleogenesis – SAS*), связанный с напорным (фреатическим) воздействием глубинных сероводородных вод на карстовый массив. Под сернокислотным спелеогенезом понимают формирование полостей при массивном растворении карбонатных пород серной кислотой, образующейся при окислении H_2S из сероводородных вод в зоне аэрации. В настоящее время для ряда крупных пещерных систем доказано преимущественно сернокислотное происхождение:

это пещера Вилла Луз в Мексике [14], пещеры гор Гвадалупе в штате Нью-Мексико, США [15], пещерная система Фрасасси в Италии [13], пещера Краусхёлле в Австрии [17], пещеры долины Чёрна в Румынии [16] и другие. На территории Российской Федерации современный сернокислотный спелеогенез проявлен в пещерах Шеки-Хьех, Магомед-Хьех и др. в долине р. Шаро-Аргун (Чеченская Республика) [3, 7, 8, 11, 19].

Если роль серной кислоты, образующейся за счёт окисления сероводорода, в растворении карбонатных пород, хорошо известна и обсуждается ещё с середины прошлого столетия, то роль сульфидов в этом процессе связана больше с «рудным карстом», а не собственно с формированием карстовых полостей. Роль сульфидов надпещерной толщи в локальном проявлении сернокислотного спелеогенеза обсуждалась нами для пещеры Шульган-Таш [6]. А локальные проявления сернокислотного спелеогенеза, связанного с окислением органически связанной серы во вмещающих битуминозных известняках, изучено нами на примере Киндерлинской пещеры [5, 9]. Органически связанная сера, содержащаяся в битумном веществе, может окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий. То есть в эпигенных пещерах, формирующихся при растворении метеорными водами с угольной кислотой биогенного происхождения, вполне могут реализоваться и локальные процессы сернокислотного спелеогенеза. Но этому процессу заслуженно отводят второстепенную роль в сравнении с «обычным» эпигенным спелеогенезом [15, 21].

В настоящем сообщении представим данные о находках пирита в Новоафонской пещере и её окрестностях и об изотопном составе серы пирита.

Методы исследований. Минеральный состав образцов с сульфидами исследован методом рентгеновской дифракции в лаборатории Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, аналитики Е.Д. Зенович, П.В. Хворов) на дифрактометре ДРОН-2.0, CuK_α -излучение.

Определение изотопного состава серы пирита проведено на масс-спектрометре Delta^{plus} Advantage фирмы Thermo Finnigan, сопряжённом интерфейсом ConFlo III с элементным анализатором EA Flash1112 в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс (аналитик С.А. Садыков). При измерениях использовался стандарт NBS-123.

Пирит Новоафонской пещеры и изотопный состав серы в нём. В августе 2017 г. в ходе проведения работ проекту РФФИ № 17-55-40005 на тему «Проявления сернокислотного спелеогенеза в Абхазии: морфологические, минералогические и изотопно-геохимические аспекты»

участником экспедиции А. Дегтярёвым в зале Анакопия Новоафонской пещеры во вмещающем известняке было обнаружено небольшое зерно пирита в коричневой рубашке гидроксидов железа. Место находки обозначено на рис. 1 звёздочкой. Рентгенограмма образца дала типичную картину дифракции пирита и гётита в смеси с минералами вмещающей породы: кальцитом, гипсом и кварцем (рис. 2а).

Через несколько дней был совершён поисковый маршрут на земной поверхности – над Новоафонской пещерой в районе селения Сушка. Здесь, близ колодца (шурфа) (рис. 3а), пробитого в толще мергелистого известняка, в куче отвалной породы (рис. 3б) были обнаружены сростки пентагондодекаэдрических кристаллов пирита, образующие довольно крупные, до 2 см, агрегаты (рис. 4). Диагностика пирита подтверждена рентгенографически (см. рис. 2б). На рентгенограмме образцов помимо пирита отмечены рефлексы марказита и кварца как механической примеси (см. рис. 2б).

В тот же день, спустившись с гор в долину р. Мааниквара, в сухом русле реки мы нашли многочисленные конкреции сульфидов с разнообразным внутренним строением и с различной степенью окисленности (рис. 5), вещество которых дало типичную картину дифракции пирита (см. рис. 2в).

Считается, что одним из наиболее информативных методов для установления источника вещества и оценки условий образования минералов является изучение изотопного состава серы в них. Сера имеет четыре (из девяти) стабильных изотопов (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S). Большинство стабильных изотопов в соединениях серы представлены ^{32}S (95 %) и ^{34}S (4.22 %), два других изотопа менее распространены и редко используются в анализе [12]. Изотопный состав серы в образцах приводится в единице $\delta^{34}\text{S}$ и выражается соотношением ^{34}S и ^{32}S в ‰, нормированным на универсальный стандарт (троилит из железного метеорита каньона Дьябло, Canon Diablo Troilite: CDT).

Поэтому отобранные в полевых условиях образцы пирита исследованы на предмет изотопного состава серы в них. Данные исследований представлены в таблице. Видно, что сера пиритов Новоафонской пещеры и её окрестностей имеет лёгкий изотопный состав и, в соответствии с данными R.R. Seal [20], отвечает изотопному составу серы древних осадочных пиритов (рис. 6).

В соответствии с данными В.И. Виноградова [2], изотопный состав серы пирита района Новоафонской пещеры ложится в поле сульфидов стадии диагенеза морских хемогенных осадков (рис. 7). По Ю.Ю. Бугельскому [1] в разновозрастных (мел – кембрий)

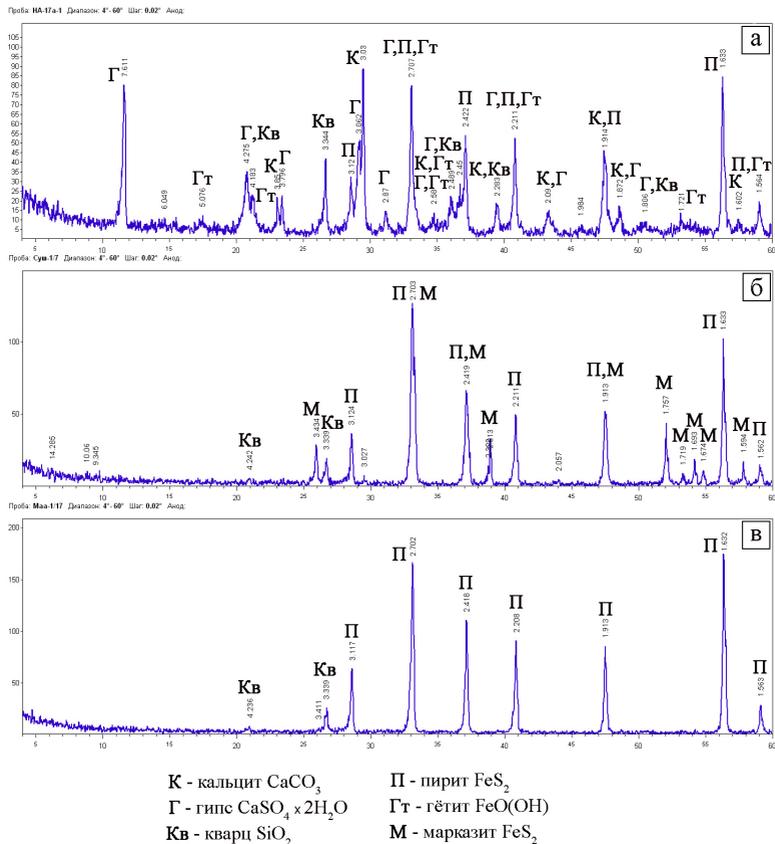


Рис. 2. Рентгенограммы образцов пирита из Новоафонской пещеры (а), района с. Сушка (б) и долины р. Мааниквара (в)

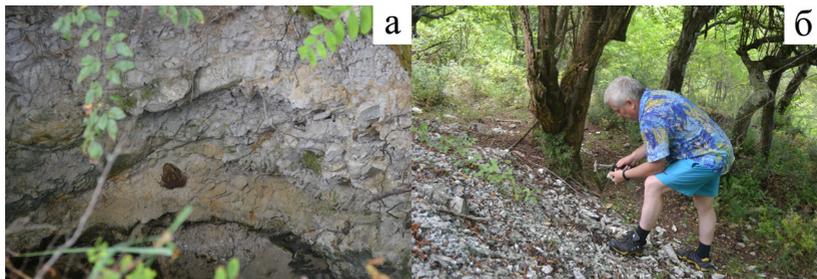


Рис. 3. Колодец (шурф) в районе с. Сушка (а), где в куче отвальной породы (б) были обнаружены сростки кристаллов пирита и марказита

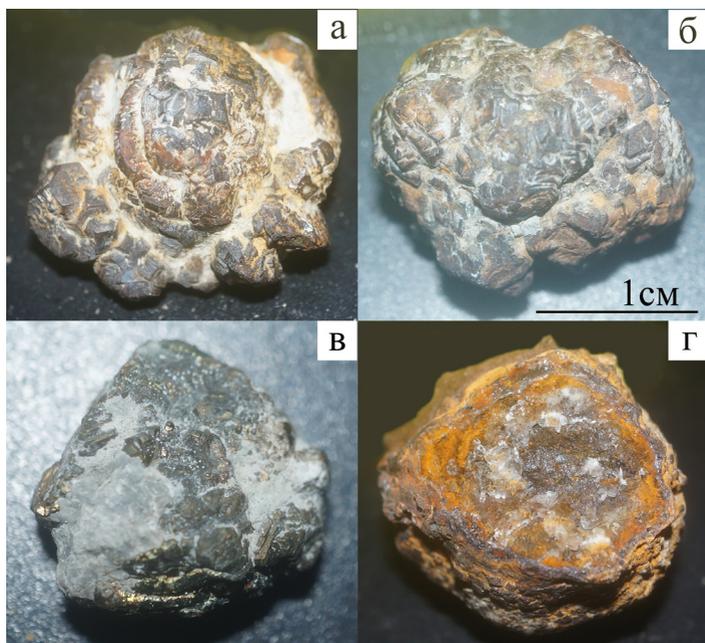


Рис. 4. Агрегаты (сростки) кристаллов пирита и марказита в рубашке из гётита района с. Сушка

раннедиагенетических пиритовых конкрециях наблюдается избыток лёгкого изотопа серы. Тогда, в соответствии с данными D. Rickard, J.W. Morse [18], можно считать объективно, что пирит района Новоафонской пещеры обогатился лёгким изотопом серы в результате фракционирования при биогенной сульфатредукции на стадии раннего диагенеза осадков и впоследствии не подвергался эпигенетическим преобразованиям [4].

Закключение. Таким образом, нами впервые обнаружен и изучен пирит Новоафонской пещеры. Проведено сопоставление изотопного состава серы пирита Новоафонской пещеры с таковым для пирита надпещерной толщи и пиритовых конкреций долины р. Мааниквара.

Сера ($\delta^{34}\text{S} \text{‰}$) пирита обогащена лёгким изотопом; изотопный состав её варьирует от -14.21 до $-34.86 \delta^{34}\text{S} \text{‰}$, CDT. По этим параметрам пирит отвечает изотопному составу серы древних осадочных пиритов стадии диагенеза морских хемогенных осадков. Пирит района Новоафонской пещеры обогатился лёгким изотопом серы в результате фракционирования при биогенной сульфатредукции на стадии раннего диагенеза осадков и впоследствии не подвергался существенным эпигенетическим преобразованиям.

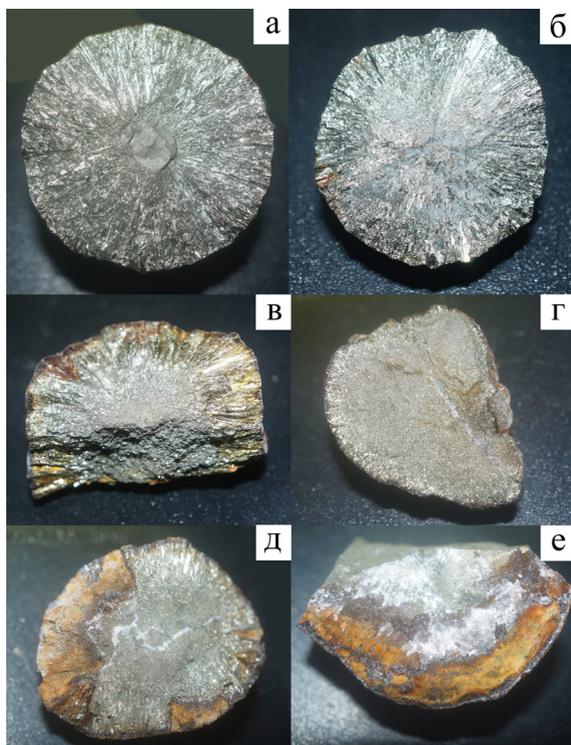


Рис. 5. Разнообразие внутреннего строения и разная степень окисления конкреций пирита из русла р. Мааниквара

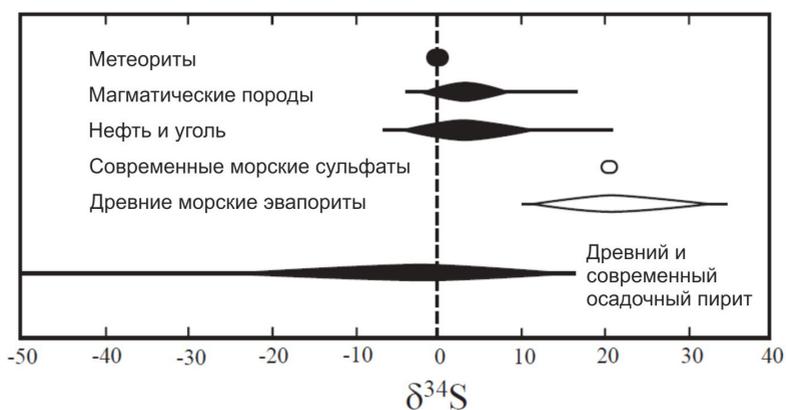


Рис. 6. Вариации $\delta^{34}\text{S}$ для различных минеральных образований по R.R. Seal [20]

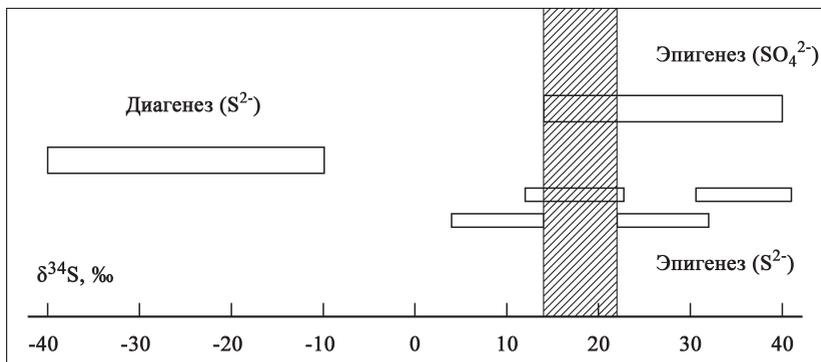


Рис. 7. Схема изотопных отношений серы в диагенетических и эпигенетических сульфидах и сульфатах осадочных пород по В.И. Виноградову [2] с изменениями С.В. Мичурина [4]

Таблица

Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT) пирита в Новоафонской пещере и в надпещерной толще известняков

№ п/п	Номер пробы	Дата отбора пробы	Место отбора пробы	Описание пробы	Серa, $\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT
1	НА-17а-1	6 августа 2017	Новоафонская пещера (НАП)	Сульфиды во вмещающих известняках	-31.76
2	Суш-1-17	10 августа 2017	Шурф над НАП, р-н с. Сушка	Сульфиды в мергелистых известняках	-34.86
3	Суш-2-17	10 августа 2017	Шурф над НАП, р-н с. Сушка	Сульфиды в мергелистых известняках	-24.95
4	Суш-3-17	10 августа 2017	Шурф над НАП, р-н с. Сушка	Сульфиды в мергелистых известняках	-14.21
5	Маа-1-17	10 августа 2017	Долина р. Мааниквара	Сульфидные конкреции в русле реки	-22.92
6	Маа-2-17	10 августа 2017	Долина р. Мааниквара	Шестоватые агрегаты сульфидных конкреций в русле реки	-23.19

Примечание: при измерениях использовался стандарт NBS-123. Ошибка измерений в сери равна 0.15 ‰, CDT.

Авторы благодарны Е.Д. Зенович и П.В. Хворову (Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс) за выполнение аналитических работ.

Исследование выполнено неформальным творческим коллективом по проектам РФФИ № 17-55-40005 «Проявления сернокислотного спелеогенеза в

Абхазии: морфологические, минералогические и изотопно-геохимические аспекты и № 19-55-40005 «Генетические типы карстогенеза прибрежных карбонатных массивов Абхазии» и по теме «Минералого-геохимические исследования и палеоэкологические реконструкции природных и техногенных процессов» в рамках государственного задания Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (регистрационный № АААА-А-21-121011990025-5) с использованием аналитических возможностей центров коллективного пользования академических институтов.

Библиографический список

1. Бугельский Ю.Ю., Сиротин В.И., Новиков В.М., Слудкин А.Д., Шатров В.А., Кузнецова О.Ю., Носик Л.П. Диагенетические минералы как индикаторы цикличности и перерывов в осадконакоплении Воронежской антеклизы // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2003. № 2. С. 40-56.
2. Виноградов В.И. Изотопный состав серы на рубеже неопротерозой – кембрий – пограничный конфликт? // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 1. С. 3-17.
3. Кузьмина Л.Ю., Галимзянова Н.Ф., Гильванова Е.А., Гуватова З.Г., Кудрявцева А.В., Ясаков Т.Р., Червяцова О.Я., Мусабилов И.И., Джабраилов С.-Э.М., Самохин Г.В., Потапов С.С., Мелентьев А.И. Ацидофильные микробные сообщества пещеры Шеки-Хьех (Северный Кавказ, Чеченская Республика) // Экобиотех. 2019. Т. 2. № 4. С. 520-524.
4. Мичурин С.В. Сульфидная минерализация нижнерифейских осадочных отложений западного склона Южного Урала // Геологический сборник № 6. Информационные материалы. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 2007. С. 144-156.
5. Потапов С.С., Паришина Н.В., Червяцова О.Я., Кузьмина Л.Ю. К минералогии пещеры Киндерлинская (Башкортостан) // Минералогия техногенеза-2013. Миасс: ИМин УрО РАН, 2013. С. 106-119.
6. Потапов С.С., Червяцова О.Я., Садыков С.А., Мусабилов И.И. Изотопный состав серы гипса в пещере Шульган-Таш. Генетический аспект // Уральский геологический журнал. 2017. № 2 (116). С. 13-19.
7. Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паришина Н.В., Ракин В.И., Леонова Л.В., Самохин Г.В., Далдаев М.А., Джабраилов С.-Э.М. К минералогии пещеры Шеки-Хьех (Шатойский район, Чеченская Республика) // Минералогия техногенеза-2017. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 17-32.
8. Садыков С.А., Потапов С.С., Червяцова О.Я., Дбар Р.С. Минералогические и изотопно-геохимические критерии сернокислотного спелеогенеза в пещерах Новоафонская и Шеки-Хьех на Кавказе // Металлогения древних и современных океанов-2020. Критические металлы в рудообразующих системах. 20-24 апреля 2020 г. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020. С. 236-240.
9. Червяцова О.Я., Потапов С.С. Гипсовые отложения Киндерлинской пещеры (Южный Урал) как возможный признак кислотного спелеогенеза // Спелеология и карстология. Симферополь, 2014. № 13. С. 17-30.
10. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Садыков С.А., Леонова Л.В., Дбар Р.С. Распространение, морфология, изотопный состав серы и генезис гипсовых отложений в Новоафонской пещере (Абхазия) // Минералогия. 2016. № 3. С. 79-94.
11. Chervyatsova Olga Ya., Potapov Sergey S., Kuzmina Ludmila Yu., Dublyansky Yuri V., Sadykov Sergey A., Kiseleva Dariya V., Okuneva Tatyana G., Dzhabrailov Said-Emin M., Samokhin Gennady V. Sulfuric acid speleogenesis in the North Caucasus: Sharo-Argun valley Caves (Chechen Republic, Russia) // Geomorphology. 2020. 369. P. 1-17.

12. *Eckardt F.* The origin of sulphates: an example of sulphur isotopic applications // *Progress in physical geography.* 2001. V. 25. № 4. P. 512-519.
13. *Galdenzi S., Maruoka T.* Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy // *Journal of Cave and Karst Studies.* 2003. T. 65. №. 2. C. 111-125.
14. *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. № 61. P. 13-21.
15. *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. T. 169. №. 3. C. 399-423.
16. *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.
17. *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.
18. *Rickard D., Morse J.W.* Acid volatile sulfide // *Marine chemistry.* 2005. V. 97. P. 141-197.
19. *Sadykov Sergey A., Potapov Sergey S., Chervyatsova Olga Ya., Dbar Roman S.* The Composition of Sulphur Isotopes in Minerals from the Sheki-Hiech cave, The Caucasus, Chechen Republic, Russia // «Minerals: structure, properties, methods of investigation - 9th Geoscience Conference for Young Scientists, Ekaterinburg, Russia, February 5-8, 2018» в рамках серии «Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences». 2019. P. 201-207.
20. *Seal R.R.* Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Reviews in mineralogy and geochemistry.* 2006. V. 61. № 1. P. 633-677.
21. *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.

**SULFUR ISOTOPE COMPOSITION ($\Delta^{34}\text{S}$ ‰) IN PYRITE FROM
THE NOVOAFONSKAYA CAVE AND ITS SURROUNDINGS
S.S. Potapov, N.V. Parshina, S.A. Sadykov, O.Ya. Chervyatsova**

s_almazov@74.ru

The findings of pyrite in the Novoafonskaya cave and its environs were studied using X-ray phase and mass spectrometric analyses. Pyrite oxidized from the surface, forming a coating of goethite on the outside. The pyrite of the Sushka village area is associated with marcasite. Sulfur ($\delta^{34}\text{S}$ ‰) of pyrite is enriched in the light isotope; the isotopic composition varies from -14.21 to -34.86 $\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT. According to these parameters, pyrite corresponds to the sulfur isotopic composition of ancient sedimentary pyrites from the stage of diagenesis of marine chemogenic sediments. Pyrite from the area of the Novoafonskaya cave was enriched in the light sulfur isotope as a result of fractionation during biogenic sulfate reduction at the stage of early sediment diagenesis and subsequently did not undergo epigenetic transformations.

Keywords: pyrite, sulfur isotopy, isotope fractionation, sediment diagenesis, Novoafonskaya cave, Abkhazia.