

КРИОЛИТОГЕНЕЗ

УДК 551.442

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2019-6(8-18)

КРИОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕЩЕР ПРИОЛЬХОНЬЯ
(ЗАПАДНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)Е.П. Базарова¹, О.И. Кадебская²¹Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия; bazarova@crust.irk.ru²Горный институт УрО РАН, 614007, Пермь, ул. Сибирская, 78а, Россия; icecave@bk.ru

Приводятся сведения о криогенных минеральных образованиях четырех пещер Западного Прибайкалья с сезонным и многолетним оледенением. В составе криогенного материала преобладает кальцит и его метастабильная фаза – икаит, также встречаются гипс и халцедон. Описаны различия в морфологии криогенных образований, зависящие от внутренних фациальных условий минералообразования. Определен изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) кальцитовый криогенной муки и псевдоморфоз кальцита по икаиту. Выявлено, что изотопный состав псевдоморфоз может быть близким к составу кальцитовый муки или существенно отличаться (для псевдоморфоз отмечен облегченный состав кислорода и более легкий состав углерода). Данное отличие было установлено в составе икаита из Малой Байдинской пещеры, что объясняется формированием минерала в условиях медленного замерзания льда.

Пещеры, криогенез, Западное Прибайкалье, кальцит, икаит, крупнозернистые криогенные пещерные карбонаты

CRYOGENIC MINERAL FORMATIONS IN THE CAVES OF PRIOLKHONIE REGION
(WESTERN PRIBAIKALYE)E.P. Bazarova¹, O.I. Kadebskaya²¹Institute of the Earth Crust, SB RAS, 128, Lermontov str., Irkutsk, 664033, Russia; bazarova@crust.irk.ru²Mining Institute, UB RAS, 78a, Sibirskaya str., Perm, 614007, Russia; icecave@bk.ru

The paper provides insights about cryogenic mineral formations in four caves with perennial and seasonal isings studied in the Western Pribaikalye region. The study revealed that calcite and ikaite, its metastable phase, predominate in the cryogenic material, while gypsum and chalcedony are present in minor amounts. The differences in morphology of the cryogenic mineral formations were described with regard to the internal facial conditions controlling mineral formation. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope composition of calcite cryogenic powder and calcite pseudomorphs after ikaite was determined. Their analysis revealed that the isotopic composition of pseudomorphs may be either similar to calcite powder, or differ significantly from it (the pseudomorphs are characterized by lighter isotopic composition of oxygen and carbon). Such difference established in the composition of ikaite from the Malaya Baydinskaya cave is explained by the mineral formation under slow-freezing conditions.

Caves, cryogenesis, Western Pribaikalye, calcite, ikaite, coarse-grained cryogenic cave carbonates

ВВЕДЕНИЕ

Приольхонье – территория, расположенная на юго-западном побережье оз. Байкал, примыкающая к острову Ольхон. Геологическое строение территории сложное и представляет собой комбинацию пород различного состава – синметаморфический коллизийный коллаж [Федоровский и др., 1995]. Обобщенные сведения о морфологии, истории и геодинамике карста как ведущего экзогенного процесса на данной территории приводятся в работе О.С. Гугаревой [2009].

В Приольхонье известно четыре пещеры, в которых наблюдаются многолетние льды: система Ая-Рядовая, Мечта, Большая и Малая Байдин-

ские (рис. 1). Ледяные образования в них деградируют со времени открытия пещер, что может быть связано не только с ростом средней зимней и средней годовой температур, но и с высокой посещаемостью спелеообъектов, а в пещере Ая-Рядовая также с изменением циркуляции воздуха вследствие раскопанных новых ходов.

Исследования криогенных минеральных образований пещер в настоящее время находятся на стадии сбора и накопления данных и в целом носят описательный характер. За последние годы появилось большое количество публикаций, характеризующих тонко- и крупнозернистые криоген-

ные образования российских и зарубежных пещер [Алексеева, 1965; Дорофеев, 1966; Савенко, 1976; Андрейчук, Галускин, 2001, 2008; Андрейчук и др., 2009; Andreychouk et al., 2004; Žák et al., 2004, 2008, 2009, 2010, 2011; Andreychouk, 2009; Lacelle et al., 2009; Richter et al., 2018; Teechara et al., 2018]. К тонкозернистым (так называемая криогенная пудра) относят образования с размером кристаллов или кристаллических агрегатов до 1 мм, к крупнозернистым – образования, размер кристаллов и кристаллических агрегатов в которых от 1 мм до нескольких сантиметров [Žák et al., 2011]. В Иркутской области, где большинство пещер подвергается сезонному или постоянному оледенению, криогенные образования являются неотъемлемой частью вторичных минеральных образований.

Несмотря на широкую известность пещер Приольхонья, мало работ посвящено геологии и вторичной минералогии этих объектов. Причем отсутствуют сведения о криогенных минеральных образованиях данных пещер, хотя ранее Е.В. Трофимовой [2006] была выполнена детальная характеристика льдов этих пещер.

Цель настоящей работы – дать характеристику условий нахождения криогенных образований пещер Ая-Рядовая, Мечта и Байдинских, изучить их минеральный, химический и изотопный состав.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследования включала отбор образцов, общую рекогносцировку и фотодокументацию ледяных образований пещер, измерения температуры в подземных полостях. Температура измерялась термовлагомером FLUKE 971 с разрешением измерений 0.1 °С. В пещере Ая два образца криогенных образований были отобраны с поверхности покровной наледи. В пещере Мечта образец остаточной муки отобран с реликта крупного ледяного сталагмита в привходовой части пещеры. В Большой Байдинской пещере проба криогенных образований была взята с поверхности многолетней наледи в верхнем гроте, а также взята проба тонкозернистого минерального образования предположительно криогенного происхождения в нижнем гроте у подножия ледника. В Малой Байдинской пещере пробы криогенных образований были взяты в нижней части пещеры, предположительно с места растаявшей наледи. Для сохранения метастабильных минералов пробы транспортировались в герметичных контейнерах в термосе со льдом. Кроме того, были отобраны образцы вмещающих пород и льда.

Исследование морфологии и химического состава криогенных образований проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350/X-max 20

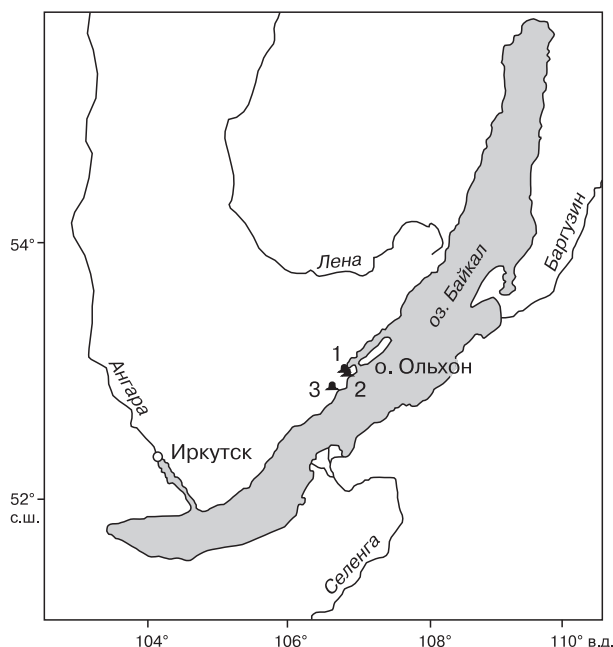


Рис. 1. Схема расположения пещер:

1 – Большая и Малая Байдинские пещеры, 2 – Мечта, 3 – Ая-Рядовая.

онного микроанализа INCA Energy 350/X-max 20 в Горном институте УрО РАН (Пермь) аналитиком О.В. Коротченковой. Образцы после высушивания при комнатной температуре напыляли углеродом и помещали в камеру с высоким вакуумом.

Изотопные анализы углерода и кислорода выполнены в Innsbruck Quaternary Group при Инсбрукском университете (руководитель – академик Австрийской академии наук, профессор К. Шпётль) на масс-спектрометре Delta V (Thermo Fisher Scientific), оснащенный автоматической линией для анализа карбонатов на основе интерфейса GASBENCH (Thermo Fisher Scientific) по методике из работы [Spotl, Vennemann, 2003] с использованием стандартных образцов NBS 19 и LSVEC.

Содержания петрогенных элементов для вмещающих пород определялись в ЦКП Института земной коры (ИЗК) СО РАН (Иркутск) методом силикатного анализа аналитиками М.М. Самойленко и Г.В. Бондаревой. Химический состав расплавов пещерного льда определялся методами титриметрии, гравиметрии и атомно-адсорбционной спектроскопии аналитиком Л.А. Дурбан (ИЗК СО РАН).

Рентгенофазовый анализ образца из пещеры Большая Байдинская выполнялся Г.А. Исаевой в Пермском государственном национальном исследовательском университете с применением рентгеновского порошкового дифрактометра

D2 Phaser (фирма “Bruker”, ФРГ). Съемка производилась без холодильной приставки, при температуре 21 °С и влажности 64 %. Характеристики прибора: рентгеновская трубка с медным анодом (излучение – CuK_α , $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), генератор с напряжением 30 кВ, силой тока 10 мА; детектор линейный – LYNXEYE; фильтр – Ni. Порошковую пробу помещали в кювету, производили съемку дифрактограммы. Условия съемки: расходящаяся щель 1.0 мм, щели Соллера – первичная 2.5°, вторичная 2.5°; угловой диапазон от 5 до 80° 2 θ ; скорость набора импульсов в каждой точке 1.0 с; шаг – 0.02°. Обработка кривых (сглаживание, поиск пиков), качественный и полуколичественный анализ выполнялись с помощью программы Diffrac.Eva. Для поиска минеральных фаз использовалась база данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (2010 г.).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕЩЕРАХ

Пещера Ая была найдена партией Иркутского геологического управления, проводившей разведку месторождений карбонатного сырья в бухте Ая и Усть-Анга в 1946–1953 гг., сведения о пещере впервые приведены в монографии Г.П. Вологодского [1975]. В 1993 г. пещера Ая была соединена с Рядовой и в настоящее время является частью кар-

товой системы Ая-Рядовая. Пещера находится в северо-восточной части Аинского массива на юго-западном побережье оз. Байкал. Длина карстовой системы 1350 м при амплитуде 70 м [Осинцев, 2010]. В дальней части пещеры (грот Ледяной) находилась многолетняя наледь, сейчас полностью стаявшая, взамен которой в пещере наблюдаются маломощные сезонные ледяные образования. Температура в месте отбора образцов составляла –0.3 °С.

Начало исследования пещеры Мечта (другие названия – имени Института географии АН СССР, Средняя Байдинская, Хариктинская) приходится на 1960-е гг. [Беляк, 1966; Вологодский, 1975]. Пещера расположена в 10 км южнее пролива Ольхонские Ворота, на высоте около 250 м над уровнем оз. Байкал. Протяженность ходов составляет 830 м при амплитуде 52 м. При открытии в пещере Мечта наблюдался ледник длиной 16 м, за которым находились участки фирнового льда и ледяные сталагмиты высотой до 3 м [Беляк, 1966]. В настоящее время ледяные образования в пещере сильно деградировали, площадь многолетней наледи сократилась. Температура в месте отбора образцов составляла +0.1 °С.

Байдинские пещеры, расположенные в 300 м от пещеры Мечта, были открыты Б.Э. Петри в 1913 г. Обе пещеры находятся на безлесном плато на высоте около 300 м над оз. Байкал, между падями Баг-Орсо и Нугды. Подробное описание полостей с рисунками и указанием размеров приведено в работе [Хороших, 1955]. Позднее под названиями “Озерная” и “Ледяная” данные пещеры были описаны Г.П. Вологодским [1975]. В обеих пещерах находили наконечники стрел, ножи, костяные шилья, глиняную посуду, куски бересты, а в Малой Байдинской пещере найдены человеческие останки. Как указывает П.П. Хороших, пещеры служили временным жилищем и местом захоронения курыканам, обитавшим в районе оз. Байкал в VI–X вв.

Большая Байдинская пещера представляет собой два грота, разделенных многолетним ледяным телом, сквозь которое в 1984 г. был пробит ход в нижний грот. Ледяное тело имеет мощность 9.5 м при протяженности 14 м и, по мнению А.Г. Филиппова, сложено наледными и озерными льдами [Филиппов, Шевелев, 2011]. Длина Большой Байдинской пещеры 69 м, глубина 10.6 м. Кроме многолетнего ледяного тела, в пещере также существуют сезонные льды, представленные атмосферными кристаллами в привходовой части. Температура в местах отбора образцов изменялась от –0.1 до +0.1 °С.

Малая Байдинская пещера начинается небольшим колодцем, переходящим в грот длиной 20 м при ширине от 1 до 4 м, с несколькими ответвлениями и нишами. Общая длина пещеры 52 м

Таблица 1. Химический состав пород, в которых заложены пещеры (мас.%)

Компонент	Ая	Мечта	Большая Байдинская	Малая Байдинская
SiO ₂	1.27	0.70	3.04	1.17
TiO ₂	<нпо	<нпо	<нпо	<нпо
Al ₂ O ₃	<нпо	<нпо	<нпо	<нпо
Fe ₂ O ₃	<нпо	<нпо	<нпо	<нпо
FeO	<нпо	0.13	0.18	0.10
MnO	0.01	0.01	0.07	0.01
MgO	0.70	1.46	20.12	0.94
CaO	55.02	52.70	33.36	55.25
Na ₂ O	0.02	0.08	0.08	0.08
K ₂ O	<нпо	0.01	0.04	<нпо
P ₂ O ₅	0.06	0.08	0.26	0.03
H ₂ O ⁻	0.21	0.22	<нпо	<нпо
Ппп	0.95	29.81	0.65	1.49
CO ₂	41.14	14.71	42.35	40.78
Сумма	100.33	99.91	100.15	100.29

Примечание. Пределы обнаружения петрогенных окислов (мас.%): TiO₂ – 0.02, Al₂O₃ – 0.25, MnO – 0.01, K₂O – 0.01, Fe₂O₃ – 0.2, FeO – 0.02, P₂O₅ – 0.03, H₂O⁻ – 0.01. <нпо – содержание компонентов ниже предела обнаружения; ппп – потери при прокаливании образца (предел обнаружения ппп – 0.02).

Содержания петрогенных элементов для вмещающих пород определялись методом силикатного анализа аналитиками М.М. Самойленко и Г.В. Бондаревой в ЦКП Института земной коры СО РАН.

Таблица 2. Химический состав и минерализация ледяных образований из пещер Мечта, Большая и Малая Байдинские

Номер пробы	Минерализация мг/л	рН	Ед. измерения	Содержание компонентов										
				NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
<i>Пещера Мечта</i>														
1	464.49	6.65	мг/л	<0.1	0.63	1.03	72.96	3.01	378.22	–	4.0	3.55	<0.01	<0.44
			мг-экв./л		0.02	0.04	6.0	0.15	6.2	0.08	0.1			
			%-экв.		0.26	0.72	96.6	2.42	97.13	1.3	1.57			
2	97.65	7.65	мг/л	<0.1	0.47	0.17	0.61	21.04	65.9	–	3.0	2.13	<0.01	1.33
			мг-экв./л		0.01	0.01	0.05	1.05	1.08	0.06	0.06			0.02
			%-экв.		1.07	0.66	4.47	93.8	88.24	5.1	4.9			1.75
<i>Пещера Большая Байдинская</i>														
3	156.24	9.35	мг/л	0.15	0.22	0.56	1.82	35.07	89.09	10.8	3.0	3.55	0.1	0.88
			мг-экв./л	0.01	0.01	0.02	0.15	1.75	1.46	0.36	0.06	0.1	0	0.01
			%-экв.	0.43	0.29	1.26	7.74	90.29	73.04	18.01	3.12	5.0	0.11	0.71
<i>Пещера Малая Байдинская</i>														
4	40.76	7.25	мг/л	0.1	0.43	0.29	0.36	7.01	23.19	–	4.0	1.42	0.08	0.88
			мг-экв./л	0.01	0.01	0.01	0.03	0.35	0.38	0.08	0.04	0	0.01	
			%-экв.	1.35	2.69	3.08	7.33	85.54	73.19	16.04	7.7	0.33	2.73	
5	90.69	8.05	мг/л	0.1	0.75	0.23	1.46	16.63	57.97	0.3	6.0	1.06	1.75	0.44
			мг-экв./л	0.01	0.02	0.01	0.12	0.83	0.95	0.01	0.12	0.03	0.04	0.01
			%-экв.	0.56	1.95	1.02	12.19	84.29	81.89	0.86	10.77	2.59	3.28	0.61

Примечание 1 – ледяной сталагмит, 2 – покровная наледь, 3 – покровная наледь, 4 – верхняя часть, 5 – нижняя часть покровной наледи. Прочерк – компонент отсутствует.

Химический состав расплавов пещерного льда определялся методами титриметрии, гравиметрии и атомно-адсорбционной спектроскопии аналитиком Л.А. Дурбан лаборатории гидрогеологии Института земной коры СО РАН.

при глубине 5.4 м. Наблюдаются хемогенные кальцитовые образования – кораллиты (дендриты, состоящие из сросшихся сферолитов) и кристаллиты (дендриты, состоящие из игольчатых кристаллов). Ледяные образования представлены многолетней наледью на полу, по-видимому, инфильтрационного происхождения. Температура в месте отбора составляла 0 °С.

Все эти пещеры заложены в мраморах ольхонской серии верхнего архея – нижнего протерозоя. Состав вмещающих пород приведен в табл. 1.

В формировании состава ледяных образований в пещерах принимают участие подземные воды зоны аэрации. Расплавы льдов ультрапресные до пресных (минерализация 40.76–464.49 мг/л), слабокислые до слабощелочных (рН 6.65–9.35), гидрокарбонатно-кальциевого состава (табл. 2), что характерно для данного типа вмещающих горных пород.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ КРИОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Криогенные образования, взятые с покровной наледи в пещере Ая, под микроскопом представляют собой преимущественно плоские корочки, сложенные кальцитом с незначительными примесями серы (1.14 мас.%) и магнезия (0.32 мас.%). Ко-

рочки представлены двумя видами: первые состоят из отдельных сростков кристаллов кальцита, сложенных комбинацией острого и тупого ромбоэдров (рис. 2, а), вторые – из сростков сферолитов, имеющих слоистое строение (см. рис. 2, б), иногда обросших сверху более мелкими кристаллами кальцита (см. рис. 2, в). Практически все корочки имеют плоское основание. Отдельные участки плоского основания отличаются скорлуповидной текстурой (см. рис. 2, г, д). Слоистость сферолитовых корочек также хорошо выражена на плоском основании (см. рис. 2, е), что является следствием повторяющихся этапов кристаллизации, кроме того, об этом свидетельствуют мелкие кристаллы кальцита на поверхности сферолитов (см. рис. 2, в). В качестве случайных примесей на поверхности корочек установлены Na, Al и Si, которые обусловлены присутствием глинистых частиц в питающем растворе.

Криогенные образования, собранные с ледяного сталагмита в пещере Мечта, белого цвета, мучнистые, без видимых невооруженным глазом кристаллов. В минеральном отношении криогенные образования представлены кальцитом (рис. 3, а). В основном это корочки с плоским основанием, покрытые щеткой кристаллов (см. рис. 3, б, в). В плоском основании хорошо просле-

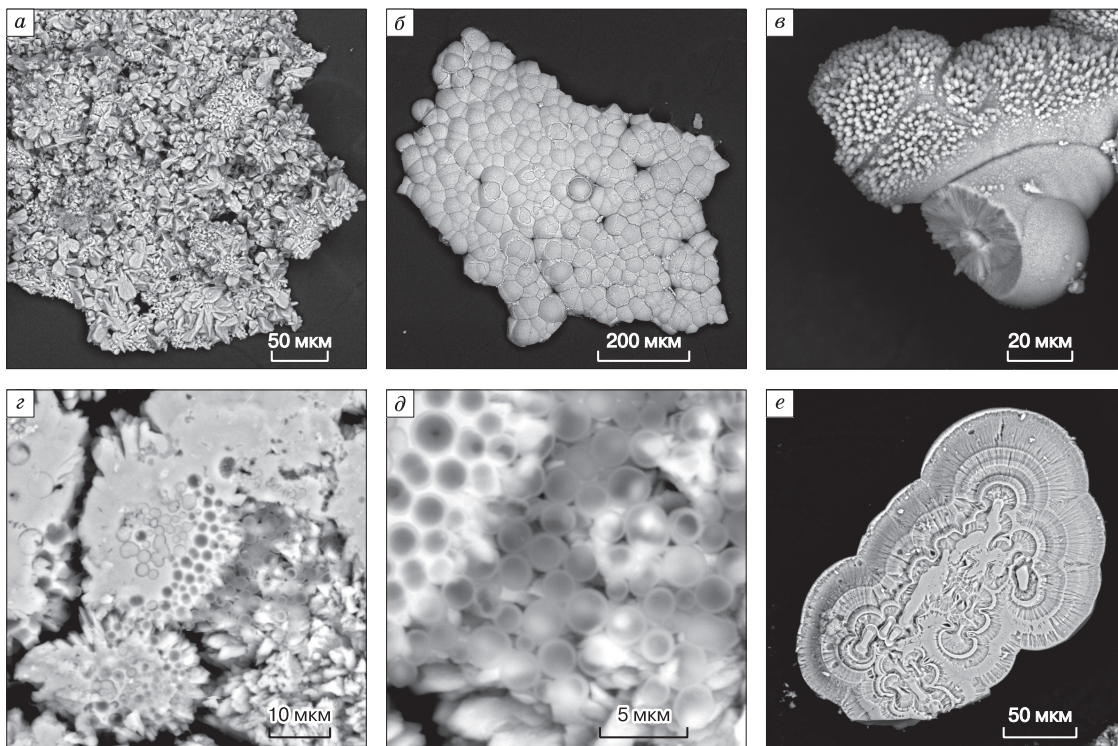


Рис. 2. Морфология криогенной муки с покровной наледи из пещеры Ая:

a – корочки, состоящие из отдельных сростков кристаллов кальцита; *б* – корочки из сростков сферолитов; *в* – внутреннее строение сферолитовых корочек, с более мелкими кристаллами кальцита на поверхности; *г-е* – плоское основание корочек, сформированных на поверхности льда.

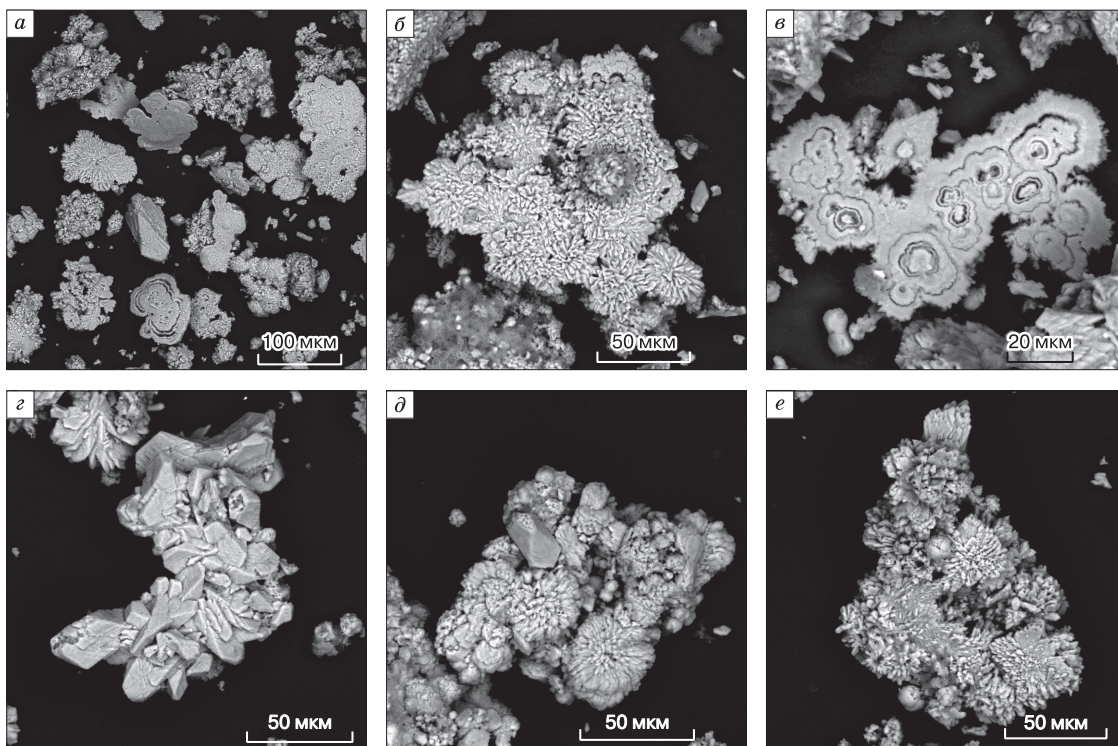


Рис. 3. Морфология криогенной муки из пещеры Мечта:

a – общий вид минеральных агрегатов в пробе; *б* – кальцитовые корочки с плоским основанием и щеткой кристаллов в верхней части; *в* – зональность роста в минеральных агрегатах; *г-е* – агрегаты кристаллов с различной степенью расщепления от гладкогранных до сферолитов.

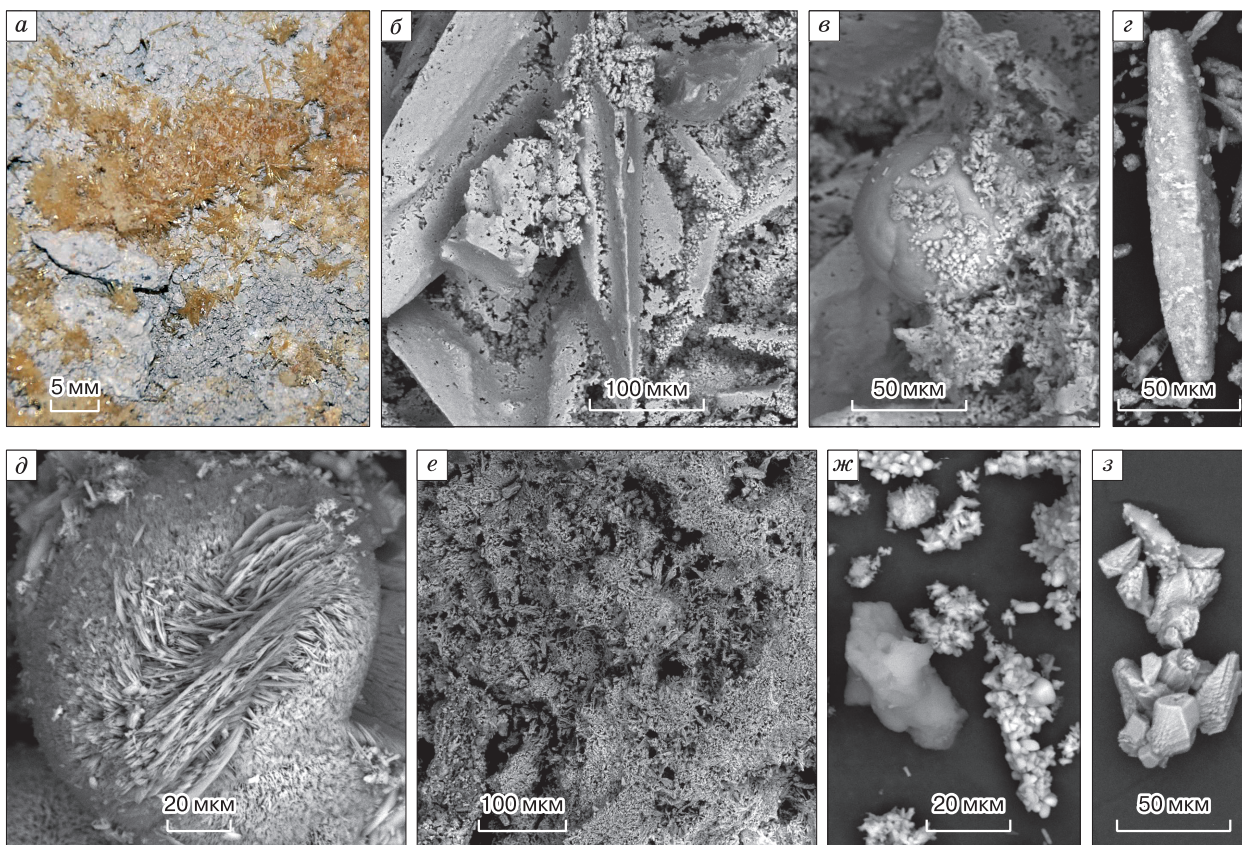


Рис. 4. Морфология криогенных минералов из Байдинских пещер:

a – кристаллы икаита на поверхности наледи в верхнем гроте Большой Байдинской пещеры; *б* – обезвоженная пористая поверхность кристаллов икаита; *в* – глобулы в общей массе обезвоженных кристаллов икаита; *г* – отдельный кристалл икаита из Малой Байдинской пещеры; *д* – сферолитовый сросток пластинчатых кристаллов гипса; *е* – внутреннее строение кристаллов икаита из Малой Байдинской пещеры; *ж* – ватообразный кремнезем из нижнего грота Большой Байдинской пещеры; *з* – кристаллы кальцита из нижнего грота той же пещеры.

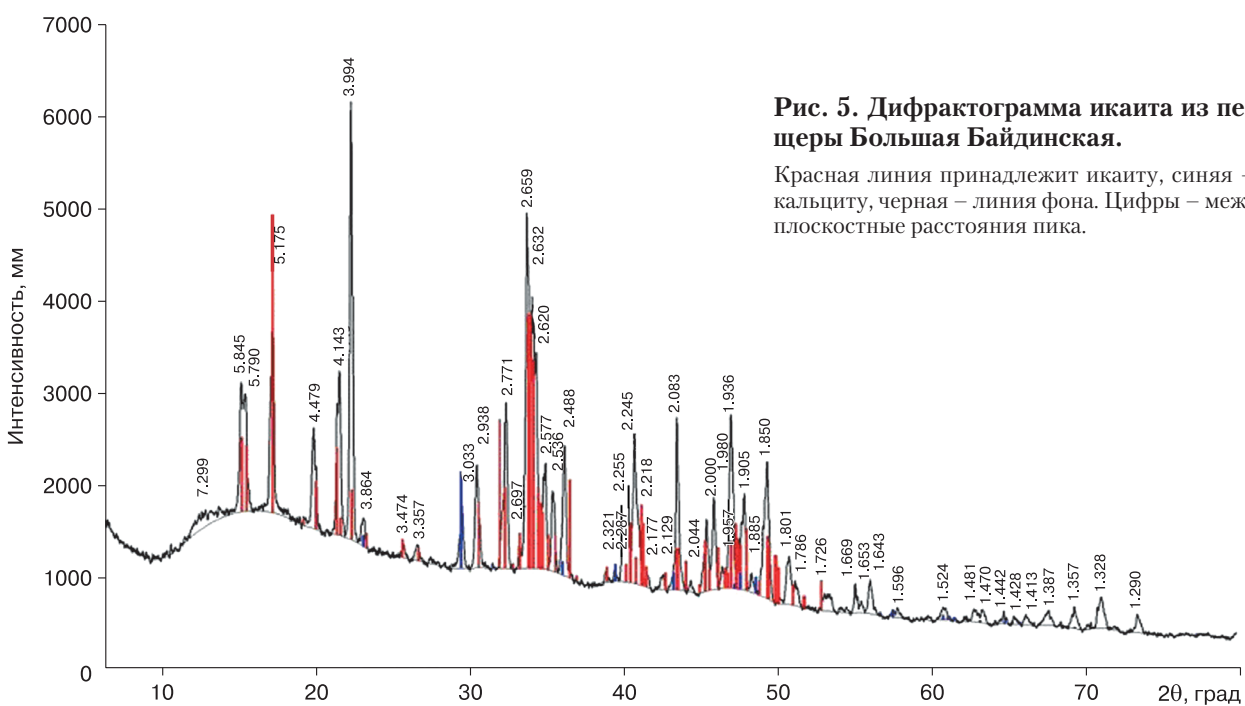


Рис. 5. Дифрактограмма икаита из пещеры Большая Байдинская.

Красная линия принадлежит икаиту, синяя – кальциту, черная – линия фона. Цифры – межплоскостные расстояния пика.

живается зональность, указывающая на периодичность отложения минерала (см. рис. 3, *в*). Встречаются нерасщепленные (см. рис. 3, *з*) и расщепленные агрегаты (см. рис. 3, *д*), иногда до сферолитов (см. рис. 3, *е*).

Криогенные образования из верхнего грота Большой Байдинской пещеры были отобраны на наклонной поверхности подтаявшей наледи. Они сложены преимущественно Са (37.9 мас.%) с незначительной примесью S (1.15 мас.%) и Mg (0.32 мас.%). Криогенные образования представлены кристаллами размером 1–2 мм светло-золотистого цвета и их сростками более насыщенного медового цвета размером до 5 мм (рис. 4, *а*). Рентгенофазовым анализом минерал был определен как икаит, частично перешедший в кальцит (рис. 5). Под электронным микроскопом можно видеть пористую поверхность кристаллов вследствие их обезвоживания (см. рис. 4, *б*). Среди общей массы обезвоженных удлинённых игольчатых и нитчатых кристаллов размером до 5 мкм наблюдаются шаровидные разности (глобули) размером около 50 мкм (см. рис. 4, *в*). Мука, взятая у подножия наледи в нижней гроте, сложена кальцитом (см. рис. 4, *з*) с примесью глинистых частиц, кремнезема (см. рис. 4, *ж*) и гипса, который образует округлые сростки пластинчатых кристаллов (см. рис. 4, *д*), и, судя по морфологии кристаллов и минеральному составу, не является криогенной.

Криогенные образования в Малой Байдинской пещере представляют собой сростки кристаллов икаита размером до 1 см (см. рис. 4, *з*) медового и янтарного цвета на мелкокристаллической подложке белого и светло-серого цвета. Икаит в сростках после обезвоживания имеет губчатую по-

ристую текстуру (см. рис. 4, *е*). Подложка сложена кальцитом и глинистыми минералами.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА

Изотопный состав O и C криогенной муки, псевдоморфоз кальцита по икаиту и кораллитов сравнивался с изотопным составом вмещающих пород (рис. 6). (Аналитическая погрешность на уровне 1σ составляет 0.1 ‰ для обоих изотопов.)

Изотопный состав вмещающих пород в пещере Ая равен $\delta^{18}\text{O} -6.5$ ‰ VPDB и $\delta^{13}\text{C} +0.2$ ‰ VPDB; в пещере Мечта: $\delta^{18}\text{O} -7.4$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} +0.2$ ‰; в Байдинских пещерах: $\delta^{18}\text{O} -7.3$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} -1.9$ ‰. Эти значения в целом соответствуют составу типичных морских осадочных карбонатов.

Изотопный состав O и C кальцитовой муки из пещеры Ая составил $\delta^{18}\text{O} -7.0$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} +7.9$ ‰, в пещере Мечта $\delta^{18}\text{O} -5.3$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} +13.2$ ‰.

Изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ криогенной муки из пещер Ая и Мечта соответствует изотопному составу кальцита, который образуется в условиях быстрой (шоковой) кристаллизации. При образовании таких кристаллов главным является кинетический эффект, связанный с быстрым удалением CO_2 и неравновесным испарением воды [Killawee et al., 1998], что отражается в росте содержания $\delta^{13}\text{C}$ при почти постоянном значении $\delta^{18}\text{O}$. Замораживание происходит настолько быстро, что фракционирования изотопов кислорода между водой и льдом не происходит, а подвижный изотоп ^{12}C переходит в углекислый газ [Žák et al., 2018].

Изотопный состав икаита из Большой Байдинской пещеры имеет схожий состав с криогенной мукой ($\delta^{18}\text{O} -6.5$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} +7.3$ ‰), что говорит о близком механизме образования, кристаллизация его происходила при замерзании растворов в условиях открытой системы.

Облегченный состав кислорода, а также более легкий состав углерода, зафиксированный в икаите из Малой Байдинской пещеры ($\delta^{18}\text{O} -22.3$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} -3.3$ ‰) дает основание отнести его к криогенным минералам, которые сформировались в условиях медленного замерзания льда. Механизм образования обусловлен преимущественной фиксацией в кристаллической структуре льда тяжелого изотопа кислорода ^{18}O . Более легкие молекулы ^{16}O обладают большей кинетической энергией, чем тяжелые, и более подвижны, так как при замерзании лед оказывается обогащенным тяжелыми изотопами по сравнению с водой.

Кораллиты (вторичные кальцитовые образования), отобранные в пещерах Ая ($\delta^{18}\text{O} -9.4$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} -6.2$ ‰), Мечта ($\delta^{18}\text{O} -10.3$ ‰ и $\delta^{13}\text{C} -7.8$ ‰) и Малая Байдинская ($\delta^{18}\text{O} -10.3$ ‰ и $\delta^{13}\text{C}$

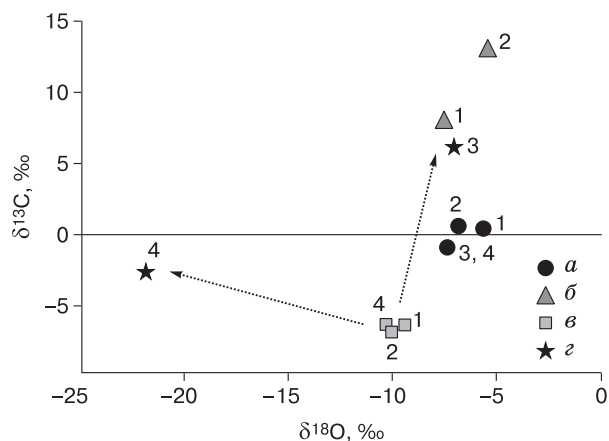


Рис. 6. Изотопный состав вмещающих мраморов (а), криогенной кальцитовой муки (б), кораллитов (в) и икаита (з) из пещер Ая (1), Мечта (2), Большая Байдинская (3) и Малая Байдинская (4).

–6.7 ‰), по изотопному составу О и С имеют близкие значения к натечным образованиям из пещер Урала и Сибири [Кадебская, Чайковский, 2013].

ОБСУЖДЕНИЕ

Икаит $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является распространенным криогенным минералом для пещер Прибайкалья и Урала [Кадебская, Чайковский, 2013]. В пещерах Прибайкалья были обнаружены сложенные этим минералом мелкозернистые образования (от 5 мкм) и крупные агрегаты (до 3 см) [Базарова и др., 2014].

Состав подземных льдов зависит от состава вмещающих пород (рис. 7). Были построены расчетные диаграммы молекулярного соотношения CaO , MgO и CO_2 во вмещающих породах, наледях и криогенных минералах в указанных пещерах. На рис. 7 видно, что при некоторых различиях содержания CaO и MgO в составе вмещающих пород составы льда имеют весьма близкие содержания CaO и MgO и из растворов отлагаются сходные минералы. В Байдинских пещерах икаит преобладает в составе криогенных образований, размеры его кристаллов до 1 см. Экспериментальные исследования показывают, что степень пересыщения питающих растворов, pH, концентрация ионов Mg^{2+} и присутствие примесей, таких как органические вещества, являются важными факторами при кристаллизации нестабильных форм кальция [Bots et al., 2012]. По-видимому, на отложение икаита повлиял привнос органического вещества в подземные воды Байдинских пещер вследствие небольших глубин этих подземных полостей. Кроме того, отложение икаита, особенно крупных кристаллов, может быть связано с медленным замерзанием раствора при температурах около 0°C при накоплении мощных многолетних наледей в течение нескольких тысячелетий. Подобные крупные сростки кристаллов икаита наблюдались авторами в пещере Охотничьей на месте растаявшей многолетней наледи, расположенной в приходовой части пещеры на небольшой глубине от поверхности [Базарова и др., 2014]. В отличие от Байдинских пещер, криогенная кальцитовая мука на маломощной наледи в пещере Ая и на ледяном сталагмите Мечты формировалась при более низких температурах в ходе так называемой шоковой кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пещерах Мечта и Байдинских развиты многолетние наледи конжеляционного и осадочно-метаморфического происхождения. В пещере Ая развито сезонное оледенение. Криоминеральные образования локализованы на поверхности наледей в данных пещерах и на месте исчезновения последних. Происходит постепенная деградация

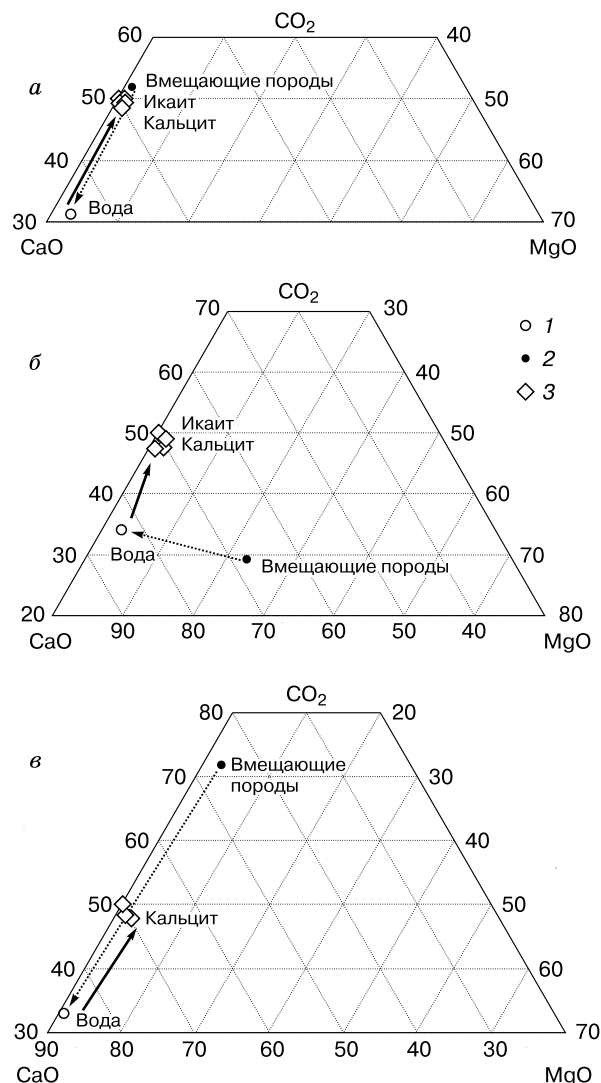


Рис. 7. Молекулярное соотношение CaO , MgO и CO_2 во вмещающих карбонатных породах, наледях и криогенных минералах в пещерах Малая Байдинская (а), Большая Байдинская (б) и Мечта (в):

1 – наледобразующие воды; 2 – вмещающие породы; 3 – икаит и кальцит.

многолетних льдов в этих пещерах, которую авторы связывают не только с потеплением климата, но и с высокой антропогенной нагрузкой на пещеры в туристический сезон. Вследствие стаивания и испарения льдов меняются объем криоминеральных образований и их морфология.

Криогенное происхождение новообразованных минералов из пещер Ая, Мечта, Большая и Малая Байдинские было установлено на основе морфологии кристаллов и агрегатов кальцита и икаита, а также характерного “смещения” изотоп-

ного состава (облегчение О, утяжеление С) относительно “обычных” натечков (кораллитов) из тех же пещер.

Общим минералом для криогенных образований пещер Ая и Мечта является кальцит. В Байдинских пещерах, напротив, широко распространены икаит, а также встречаются гипс и кремнезем. Были выявлены различия в морфологии криогенных выделений, которые зависят главным образом от пещерных условий минералообразования (температуры, влажности).

Расчет молекулярного соотношения СаО, MgO и СО₂ во вмещающих карбонатных породах, наледях и криогенных минералах в пещерах может давать ответ на вопрос образования различных форм кристаллогидратов, например, икаита и лансфордита [Базарова и др., 2016], но не является основополагающим методом для объяснения кристаллизации нестабильных фаз кальцита. Скорее всего, при истолковании кристаллизации икаита вместо кальцита необходимо обращать внимание не только на концентрацию микроэлементов в питающем растворе, но и на наличие органических веществ во время кристаллизации и на температурные характеристики во время замерзания растворов.

В результате исследований выявлено, что изотопный состав псевдоморфоз кальцита по икаиту может быть схож с кальцитовой мукой, а может существенно отличаться от нее и иметь облегченный состав кислорода, а также более легкий состав углерода. Данное отличие установлено в составе икаита из Малой Байдинской пещеры ($\delta^{18}\text{O} - 22.3\text{‰}$ и $\delta^{13}\text{C} - 3.3\text{‰}$) и объясняется формированием икаита в условиях медленного замерзания льда. Выяснение генезиса и реконструкции условий образования икаита в пещерных полостях остается открытым вопросом спелеоминералогии, который должен быть рассмотрен в дальнейшем.

Авторы благодарят аналитиков Института земной коры СО РАН З.Ф. Ущуповскую, М.М. Самойленко, Г.В. Бондареву и Л.А. Дурбан, аналитика Горного института УрО РАН в г. Пермь О.В. Коротченко за проделанные анализы. Авторы также благодарят спелеологов клуба “Арабика” и лично А.В. Осинцева за помощь в сборе образцов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН (Иркутск). Изотопные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-55-14002 “Миграция границы многолетней мерзлоты на границе Европа–Азия в плейстоцене”) и FWF (грант № I027070 “Pleistocene permafrost boundary shifts at the Europe-Asia border”).

Литература

- Алексеева Е.В.** Ледяные образования Дивьей пещеры // Пещеры. Пермь, 1965, вып. 5 (6), с. 28–29.
- Андрейчук В., Галускин Е.** Криогенные минеральные образования Кунгурской Ледяной пещеры // Пещеры. Пермь, 2001, вып. 27–28, с. 108–116.
- Андрейчук В., Галускин Е.** Криоминеральные образования пещер: введение в проблематику // Спелеология и карстология, 2008, № 1, с. 67–80.
- Андрейчук В., Ридуш Б., Галускин Е.** Пещера Пионерка: условия и специфика криогенного минералообразования // Спелеология и карстология, 2009, № 2, с. 54–69.
- Базарова Е.П., Кадебская О.И., Кононов А.М., Ущуповская З.Ф.** Условия и особенности криогенного минералообразования в пещерах южной части складчатого обрамления Сибирской платформы (Западное Прибайкалье и Восточный Саян) // Вестн. Перм. ун-та. Геология, 2016, № 2 (31), с. 22–34.
- Базарова Е.П., Кононов А.М., Гутарева О.С., Нартова Н.В.** Особенности криогенных минеральных образований пещеры Охотничья в Прибайкалье (Иркутская область) // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 3, с. 67–76.
- Беляк В.И.** Новая пещера в Прибайкалье // Пещеры. Пермь, 1966, вып. 6 (7), с. 104–106.
- Вологодский Г.П.** Карст Иркутского амфитеатра. М., Наука, 1975, 126 с.
- Гутарева О.С.** Кайнозойский карст в Приольхонье (юго-западное побережье оз. Байкал) // Спелеология и карстология, 2009, № 2, с. 77–82.
- Дорофеев Е.П.** Кальцитовые пленки и кристаллы гипса в Кунгурской пещере // Пещеры. Пермь, 1966, вып. 6 (7), с. 39–46.
- Кадебская О.И., Чайковский И.И.** Минералогическая и изотопная типизация карбонатных образований пещер Западного Урала // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. Пермь, Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2013, вып. 16, с. 303–311.
- Осинцев А.В.** Крупные пещеры Байкальского региона – новейшие исследования // Спелеология и спелестология: развитие и взаимодействие наук. Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. Набережные Челны, Набережн.челн. гос. педагог. ун-т, 2010, с. 99–101.
- Савенко Е.В.** Минеральные пленки на ледяных образованиях пещер // Пещеры. Пермь, 1976, вып. 16, с. 21–24.
- Трофимова Е.В.** Оледенение пещер Байкала // Криосфера Земли, 2006, т. X, № 1, с. 14–21.
- Федоровский В.С., Владимиров А.Г., Хаин Е.В. и др.** Тектоника, метаморфизм и магматизм коллизионных зон каледонит Центральной Азии // Геотектоника, 1995, № 3, с. 3–22.
- Филиппов А.Г., Шевелев А.С.** Происхождение и возраст подземных льдов Большой Байдинской Пещеры на Байкале // Материалы Междунар. симпозиума “Карстовые системы Севера в меняющейся среде” (Пинега-Голубино, 5–10 сент. 2011 г.). М., 2011, с. 133–142.
- Хороших П.П.** По пещерам Прибайкалья. Иркутск, Кн. изд-во, 1955, 72 с.
- Andreychouk V.** Cryomineral formations from Koungour Ice Cave (Russia) // 15th Intern. Congress of Speleology (Kerville, Texas, July 19–26, 2009). Kerville, 2009, p. 277–282.
- Andreychouk V., Galuskin E., Ridush B.** Cryomineral formations from North Bukovinian Caves // 1st Intern. Workshop

on Ice Caves: Abstracts. Milano, Italy, University of Milano, 2004, p. 36–37.

Bots P., Benning L.G., Rodriguez-Blanco J.-D. et al. Mechanistic insights into the crystallization of Amorphous Calcium Carbonate (ACC) // *Crystal Growth and Design*, 2012, No. 12 (7), p. 3806–3814.

Killawee J.A., Fairchild I.J., Tison J.-L. et al. Segregation of solutes and gases in experimental freezing of dilute solutions: Implications for natural glacial systems // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, No. 62 (23–24), p. 3637–3655.

Lacelle D., Laurioland B., Clarc I.D. Formation of seasonal ice bodies and associated cryogenic carbonates in Caverne de l'Ours, Quebec, Canada: Kinetic isotope effects and pseudogenic crystal structures // *J. Cave and Karst Studies*, 2009, vol. 71, No. 1, p. 48–62.

Richter D.K., Scholz D., Jons N., Neuser R.D. et al. Coarse-grained cryogenic aragonite as end-member of mineral formation in dolomite caves // *Sedimentary Geol.*, 2018, vol. 376, p. 136–146.

Spotl C., Vennemann T.W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals // *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 17, p. 1004–1006.

Teechera K.B., Jungbluth S.P., Onac B.P., Akosta-Maeda T.E. et al. Cryogenic minerals in Hawaiian lava tubes: a geochemical and microbiological exploration // *Geomicrobiology J.*, 2018, vol. 35, iss. 3, p. 227–241.

Žák K., Hercman H., Orvosova M., Jackova I. Cryogenic cave carbonates from the Cold Wind Cave, Nízke Tatry Mountains, Slovakia: Extending the age range of cryogenic cave carbonate formation to the Saalian // *Intern. J. Speleol.*, 2009, vol. 38 (2), p. 139–152.

Žák K., Onac B.P., Kadebskaya O.I. et al. Cryogenic mineral formation in caves // *Ice Caves. Part 6 / A. Persoiu, S.-E. Lauritzen (Eds.). London, Elsevier Inc.*, 2018, p. 123–162.

Žák K., Onac B., Persoiu A. Cryogenic carbonates in cave environments: A review // *Quatern. Intern.*, 2008, vol. 187, iss. 1, p. 84–96.

Žák K., Skála R., Filippi M., Plášil J. Ikait – málo známý minerál zaledněných jeskyní: výskyt v občasné sezónní zaledněné jeskyni Koda (Česky kras) // *Bull. Mineral.-Petrolog. Odd. Nar. Muz. (Praha)*, 2010, vol. 18/1, p. 109–115.

Žák K., Smida B., Filippi M., Zivor R. et al. New locality of cryogenic cave carbonates in the Czech Republic and Slovakia // *Speleoforum*, 2011, vol. 30, p. 103–110.

Žák K., Urban J., Cilek V., Hercman H. Cryogenic cave calcite from several Central European caves: age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model // *Chemical Geol.*, 2004, vol. 206, p. 119–136.

References

Alekseeva E.V. Ice formations of the Divya Caves. Peshchery (Caves). Perm, 1965, iss. 5 (6), p. 28–29 (in Russian).

Andreychouk V., Galuskin E. Cryogenic mineral formations of the Kungur Ice Cave. Peshchery (Caves). Perm, 2001, iss. 27–28, p. 108–116 (in Russian).

Andreychouk V., Galuskin E. Cryogenic formations of caves: introduction into problem. *Speleologia i karstologia [Speleology and Karstology]*, 2008, vol. 1, p. 67–80 (in Russian).

Andreychouk V., Ridush B., Galuskin E. Cave Pionerka: conditions and specificity of cryogenic mineral formation. *Speleologia i Karstologia [Speleology and Karstology]*, 2009, vol. 2, p. 54–69 (in Russian).

Bazarova E.P., Kadebskaya O.I., Kononov A.M., Ushchapovskaya Z.F. Conditions and Characteristics of Cryogenic Mineral Formation in the Caves of Southern Part of Siberian Platform Folding Margins (Western Pre-Baikal Region and Eastern Sayan). *Vestnik Permskogo Universiteta. Geologia [Bulletin of Perm University. Geology]*, 2016, No. 2 (31), p. 22–34 (in Russian).

Bazarova E.P., Kononov A.M., Gutareva O.S., Nartova N.V. Specific characteristics of cryogenic mineral formations of Okhotnichya cave in Pre-Baikal area (Irkutsk region). *Earth's Cryosphere*, 2014, vol. XVIII, No. 3, p. 62–71.

Belyak V.I. A new cave near Baikal lake. *Peshchery (Caves). Perm*, 1966, iss. 6 (7), p. 104–106 (in Russian).

Vologodskiy G.P. *Karst of the Irkutsk Amphitheater*. Moscow, Nauka, 1975, 126 p. (in Russian).

Gutareva O.S. Cenozoic karst in the Priolikhonie region (southwestern shore of Lake Baikal). *Speleologia and Karstologia [Speleology and Karstology]*, 2009, No. 2, p. 77–82 (in Russian).

Dorofeev E.P. Calcite films and gypsum crystals in the Kungur Cave. *Peshchery (Caves). Perm*, 1966, iss. 6 (7), p. 39–46 (in Russian).

Kadebskaya O.I., Chaikovskiy I.I. Mineralogical and isotopic typification of cave carbonate formations in the Western Urals. In: *Problems of Mineralogy, Petrography and Metallogeny. Scientific readings in memory of P.N. Chirvinsky: Collection of Proc. Perm*, 2013, vol. 16, p. 303–311 (in Russian).

Osintsev A.V. Large caves of Baikal region: the new studies. In: *Speleology and Speleology: Development and Interaction of Sciences. Proc. of the Intern. Scientific-Practical Conf. Naberezhnye Chelny*, 2010, p. 99–101 (in Russian).

Savenko E.V. The mineral films over the ice formations in caves. *Peshchery (Caves). Perm*, 1976, iss. 16, p. 21–24 (in Russian).

Trofimova E.V. Glaciation of Baikal caves. *Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere]*, 2006, vol. X, No. 1, p. 14–21 (in Russian).

Fedorovskiy V.S., Vladimirov A.G., Khain E.V. et al. Tectonics, metamorphism and magmatism of collision zones of Caledonide of Central Asia. *Geotectonika [Geotectonics]*, 1995, No. 3, p. 3–22 (in Russian).

Filippov A.G., Shevelev A.S. Genesis and age of underground ices of the Bolshaya Baidinskaya Cave at Baikal. In: *Proc. of the Intern. Conf. (Pinega-Golubino, 5–10 Sept. 2011). Moscow*, 2011, p. 133–142 (in Russian).

Khoroshikh P.P. *Po peshcheram Pribaikaliya [Excursions to the caves of the Cis-Baikal region]*. Irkutsk, Knizhnoe izd-vo, 1955, 72 p. (in Russian).

Andreychouk V. Cryomineral formations from Koungour Ice Cave (Russia). In: *15th Intern. Congress of Speleology (Kerville, Texas, July 19–26, 2009). Kerville*, 2009, p. 277–282.

Andreychouk V., Galuskin E., Ridush B. Cryomineral formations from North Bukovinian Caves. In: *1st Intern. Workshop on Ice Caves: Abstracts. Milano, Italy, University of Milano*, 2004, p. 36–37.

Bots P., Benning L.G., Rodriguez-Blanco J.-D. et al. Mechanistic insights into the crystallization of Amorphous Calcium Carbonate (ACC). *Crystal Growth and Design*, 2012, No. 12 (7), p. 3806–3814.

Killawee J.A., Fairchild I.J., Tison J.-L. et al. Segregation of solutes and gases in experimental freezing of dilute solutions: Implications for natural glacial systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, No. 62 (23–24), p. 3637–3655.

Lacelle D., Laurioland B., Clarc I.D. Formation of seasonal ice bodies and associated cryogenic carbonates in Caverne de l'Ours, Quebec, Canada: Kinetic isotope effects and pseudo-

genic crystal structures. *J. Cave and Karst Studies*, 2009, vol. 71, No. 1, p. 48–62.

Richter D.K., Scholz D., Jons N., Neuser R.D. et al. Coarse-grained cryogenic aragonite as end-member of mineral formation in dolomite caves. *Sedimentary Geol.*, 2018, vol. 376, p. 136–146.

Spotl C., Vennemann T.W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 17, p. 1004–1006.

Teehera K.B., Jungbluth S.P., Onac B.P., Akosta-Maeda T.E. et al. Cryogenic minerals in Hawaiian lava tubes: a geochemical and microbiological exploration. *Geomicrobiology J.*, 2018, vol. 35, iss. 3, p. 227–241.

Žák K., Hercman H., Orvosova M., Jackova I. Cryogenic cave carbonates from the Cold Wind Cave, Nízke Tatry Mountains, Slovakia: Extending the age range of cryogenic cave carbonate formation to the Saalian. *Intern. J. Speleol.*, 2009, vol. 38 (2), p. 139–152.

Žák K., Onac B.P., Kadebskaya O.I. et al. Cryogenic mineral formation in caves. In: *Ice Caves. Part 6 / A. Persoiu, S.-E. Lauritzen (Eds.)*. London, Elsevier Inc., 2018, p. 123–162.

Žák K., Onac B., Persoiu A. Cryogenic carbonates in cave environments: A review. *Quatern. Intern.*, 2008, vol. 187, iss. 1, p. 84–96.

Žák K., Skála R., Filippi M., Plášil J. Ikait – málo známy minerál zaledněných jeskyní: vyskyt v občasném sezónním zalednění jeskyně Koda (Česky kras). *Bull. Mineral.-Petrolog. Odd. Nar. Muz. (Praha)*, 2010, vol. 18/1, p. 109–115.

Žák K., Smida B., Filippi M., Zivor R. et al. New locality of cryogenic cave carbonates in the Czech Republic and Slovakia. *Speleoforum*, 2011, vol. 30, p. 103–110.

Žák K., Urban J., Cilek V., Hercman H. Cryogenic cave calcite from several Central European caves: age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. *Chemical Geol.*, 2004, vol. 206, p. 119–136.

*Поступила в редакцию 31 января 2019 г.,
после доработки – 24 июня 2019 г.,
принята к публикации 4 июля 2019 г.*