

*Kokh S.N., Sokol E.V.* Combustion metamorphism in mud volcanic events: a case study of the 6 May 2000 fire eruption of Karabetova Gora mud volcano // *Minerals*. 2023. Vol. 13(3). 355.

*Kopf A.J.* Significance of mud volcanism // *Reviews of Geophysics*. 2002. Vol. 40. P. 1–52.

*Lerche I., Bagirov E.* Impact of natural hazards on oil and gas extraction. The South Caspian Basin. New York: Springer, 1999. 353 p.

*Mazzini A., Etiopie G.* Mud volcanism: An updated review // *Earth-Science Reviews*. 2017. Vol. 168. P. 81–112.

*Sokol E., Kokh S., Kozmenko O. et al.* Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues (a case study from the Bulganak field, Northern Black Sea) // *Minerals*. 2018. Vol. 8. 344.

*Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A. et al.* Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone // *Chemical Geology*. 2019. Vol. 525. P. 58–81.

*Sokol E.V., Kokh S.N., Nekipelova A.V. et al.* Ge-Hg-rich sphalerite and Pb, Sb, As, Hg, and Ag sulfide assemblages in mud volcanoes of Sakhalin Island, Russia: an insight into possible origin // *Minerals*. 2021. Vol. 11(11). 1186.

*A.E. Masloboeva<sup>1</sup>, D.A. Gavryushkin<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
st086847@student.spbu.ru

<sup>2</sup> – Институт физики Земли им. О.И. Шмидта РАН, г. Москва, Россия

**Спелеотем пещеры Воронцовская (Краснодарский край):  
петрографическая и геохимическая характеристики**  
(научный руководитель – к.г.-м.н. В.Б. Ершова)

*A.E. Masloboeva<sup>1</sup>, D.A. Gavryushkin<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> – Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow, Russia

**Speleothem of the Vorontsovskaya Cave (Krasnodar krai):  
petrographic and geochemical characteristics**

**Abstract.** Flowstone of the Vorontsovskaya Cave (Krasnodar krai) is composed of alternating light and dark calcite laminae, which include light relatively large columnar calcite crystals and brown layers of microcrystalline calcite, respectively. An uneven thickness of the laminae can be explained by changing precipitation rate: the thicker laminae indicate the enhanced precipitation and the thinner laminae indicate suppressed precipitation or a dry period. The fabrics can also show changes related to variations in supersaturation, drip rate or input of detrital particles or organic matter. Open columnar fabrics formed under relatively constant and regular drips. Shale-normalized REEs and Y patterns of the flowstone exhibit a negative Ce anomaly and a positive Eu anomaly. Negative Ce anomaly indicates oxidizing formation conditions. Magnitude of the positive Eu anomaly is most likely controlled by the dissolution of feldspar in the water producing the carbonates.

Спелеотемы (сталагмиты, сталактиты и флоустоуны (*flowstones*)) широко распространены в карстовых пещерах и образуются при осаждении карбонатных минералов из капельных вод, дегазирующих избыток углекислого газа при попадании в пещеры. Спелеотемы хранят уникальный архив данных, характеризующий локальные и глобальные климатиче-

ские и экологические условия того периода, когда они формировались [Henderson, 2006]. Они представляют собой, возможно, наилучшую высокодетальную (с разрешением от сезона до десятилетия) непрерывную наземную запись климатических изменений с точной и достоверной хронологией. Целью настоящей работы является петрографическое и геохимическое изучение спелеотемы карстовой пещеры Воронцовская (Краснодарский край) для выяснения условий, влияющих на их рост, а также восстановление геохимической обстановки их формирования. Материалом для исследования послужили три образца керна, пробуренного с помощью портативного электрического дрелла, из натечной плотины в южной части пещеры в Очажном гроте.

Для петрографических исследований было изготовлено 15 прозрачно-полированных шлифов, которые были изучены с помощью оптического микроскопа Olympus BX-53 с катодоллюминесцентным анализатором Mk5-2 (на базе кафедры региональной геологии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург). Также в работе использованы аналитические возможности ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель»: СЭМ Hitachi TM-3000 с анализаторами Oxford, настольный дифрактометр Miniflex II с Cu анодом, ИК-спектрометр Bruker Vertex 70 FTIR и микроскоп Leica DM4500 P LED. Для геохимических исследований были подготовлены 20 проб, выделенных с помощью микробура. Содержания Fe, Ca и Mg измерены на ИСП-АЭС спектрометре Optima 8000 DV (Perkin Elmer), а содержания микроэлементов – на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer) в Институте геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (г. Екатеринбург).

Воронцовская система пещер расположена на территории Хостинского района Краснодарского края в 1.5 км к востоку от с. Воронцовка в верховьях р. Кудепста на Воронцовском хр. Относится к спелеопровинции Южного склона Сочинской спелеообласти. Протяженность пещеры составляет 10.4 км, амплитуда высот – 240 м. Пещера расположена в верхнемеловых пелитоморфных светло-серых известняках сантона мощностью около 80 м. Известняки подстилаются темной толщей переслаивания альб-сеномана, сложенной аргиллитами, глинистыми тонкоплитчатыми известняками и мергелями [Дублянский, Илюхин, 1982].

Исследованный флуостуон представляет собой туфовую плотину, которая продолжает расти по настоящее время, благодаря подземному водотоку. Он сложен неравномерно переслаивающимися крупными темными и более мелкими светлыми слоями, которые под оптическим микроскопом представлены, соответственно, светлыми средне-крупнокристаллическими слоями кальцитового спарита и плотными темными, микритовыми и/или микроспаритовыми кальцитовыми слоями (рис. 1).

Спаритовые слои составляют около 60–70 об. % породы и представлены столбчатыми, преимущественно, открытыми кристаллами кальцита ( $Co$ ; по классификации [Frisia, 2015]) размером от 0.5 до 8 мм по удлинению. В некоторых шлифах присутствуют участки, сложенные волокнистыми агрегатами кальцита и столбчатыми радиаксиальными кристаллами с волнистым погасанием. Между кристаллами часто присутствуют тонкие вытянутые поры и включения. Кристаллы расширяются сверху, образуя веерообразную форму. Внутри этих слоев присутствуют микронные темные слои, сложенные микритом. Края кристаллов преимущественно неровные закругленные ( $Co_{ip}$ ), а иногда ромбоидальные ( $Co_{rt}$ ).

Микритовые и микроспаритовые слои согласно облекают края веерных кристаллов (рис. 1). Толщина слоев до 3 мм. Кроме того, микрит и микроспарит могут заполнять пространство между столбчатыми кристаллами, а также могут замещать более крупные кристаллы (в шлифах видны реликты столбчатых кристаллов). Правильная зональность иногда нарушается при срезании спаритовых слоев микритовыми слоями (рис. 1а, б). Микритизированные участки могут быть связаны с пористостью; поры крупные (до 1.5 мм), округлые

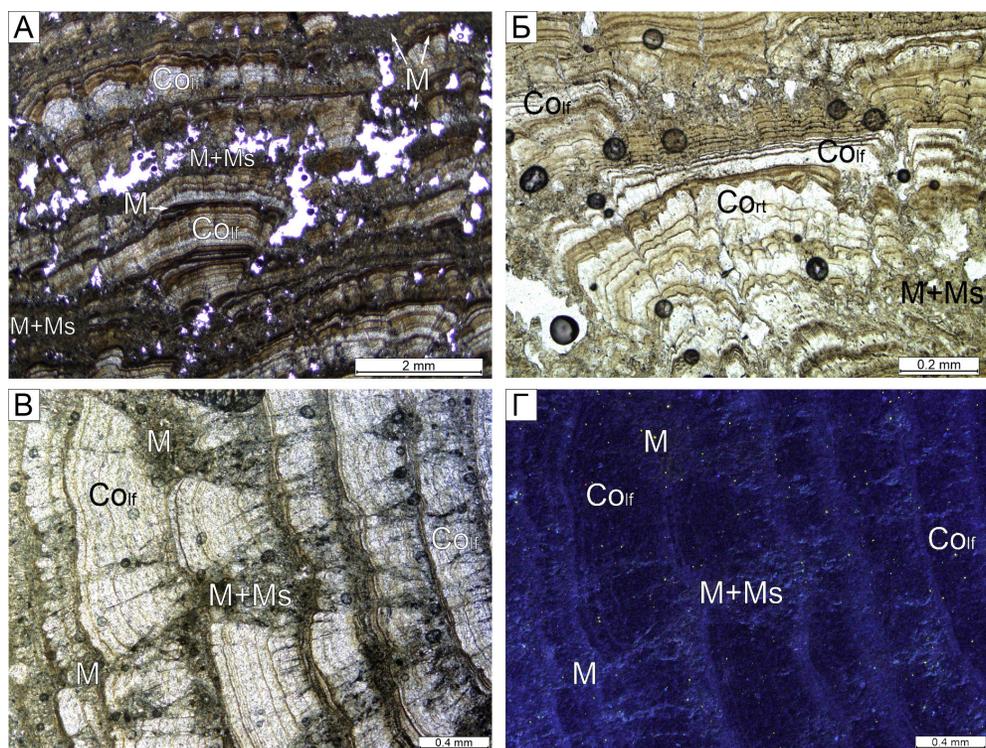


Рис. 1. Структура изученного спелеотема с чередованием разных открытых столбчатых кристаллов с плоскими или неровными ( $Co_{if}$ ) и зубчатыми (ромбодральными) ( $Co_{rt}$ ) краями, микролита (M) и микроспарита (Ms). Фото А – шлиф № 22-1, проходящий свет; Б – шлиф № 21-1, проходящий свет; В – шлиф 20-1, проходящий свет; Г – шлиф 20-1, катодолуминесцентное свечение. Классификация по [Frisia, 2015].

и вытянутые, похожи на ваги. Микролитовые слои характеризуются темно-синим катодолуминесцентным свечением, у спаритовых слоев свечение отсутствует (рис. 1Г).

По данным рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и рамановской спектроскопии изученные образцы состоят из кальцита (рис. 2а). Спектры арагонита не были идентифицированы даже в областях, состоящих из волокнистых или игольчатых кристаллов. Акцессорные минералы представлены кварцем и глауконитом. По данным электронной микроскопии в породе присутствуют мелкие зерна рутила, ильменита, магнетита и сульфидов Fe. Карбонаты содержат Ca 30.59–35.94 %, Mg 0.022–0.163 % и Fe – до 0.059 %. Концентрации РЗЭ составляют 3.1–21.4 г/т. Спектры распределения РЗЭ характеризуются отчетливой отрицательной аномалией Ce ( $Ce/Ce^* = 0.17–0.42$ ) и положительной аномалией Eu ( $Eu/Eu^* = 1.94 – 6.57$ ; рис. 2б).

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие выводы. Флуостуны пещеры Воронцовская представлены переслаиванием столбчатых кристаллических и микрокристаллических слоев. Это чередование отражает гидрологические изменения. Различная толщина слоев может быть связана с отложением кальцита в зависимости от количества осадков: толстые слои свидетельствуют о большем количестве осадков, а тонкие – о меньшем количестве осадков или о более сухом периоде [Fairchild et al., 2000]. Преобладание столбчатых открытых прослоев указывает на то, что спелеотем формировался из мощной пленки жидкости при высокой скорости потока и низкой скорости дегазации [Frisia, 2015].

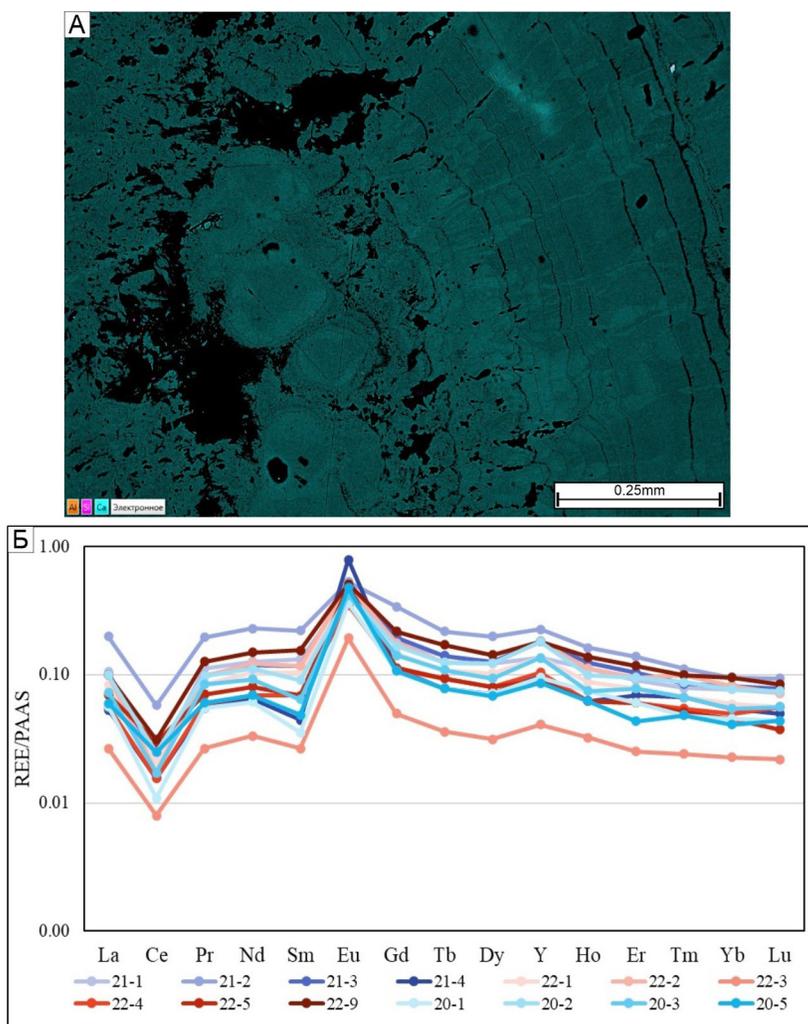


Рис. 2. А – СЭМ-карта распределения элементов в обр. 21-1; Б – PAAS-нормализованные спектры распределения РЗЭ карбонатов. Вертикальная шкала – логарифм отношений определенной концентрации к концентрации в резервуаре Post-Archean Australian Shale [McLennan, 2001].

Ромбоэдрические края столбчатых кристаллов некоторые исследователи связывают с турбулентным течением и с тем, что кристаллы постоянно находились в воде [Turgeon, Lundberg, 2001], а плоские и неровные края, вероятно, связаны с темными богатыми органикой пластинками. Окисление органического вещества может способствовать локальному растворению, приводящему к выравниванию верхушек кристаллов [Frisia, 2015]. Формирование микритовых слоев может являться результатом присутствия некарбонатных примесей и органического вещества. Также микрит мог образоваться в результате механической эрозии и коррозии крупных кристаллов [Wróblewski et al., 2017]. Отрицательная аномалия Ce отражает образование карбонатов в окислительной обстановке, а положительная аномалия Eu, по всей видимости, является индикатором присутствия в области питания подземных вод разрушающихся основных пород.

*Исследование поддержано грантом РФФ № 22-27-00453.*

## Литература

- Дублянский В.Н., Илюхин В.В. Крупнейшие карстовые пещеры и шахты СССР. М.: Наука, 1982. 137 с.
- Fairchild I.J., Borsato A., Tooth A.F. et al. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records // *Chemical Geology*. 2000. Vol. 166. P. 255–269.
- Frisia S. Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for palaeoclimate studies // *International Journal of Speleology*. 2015. Vol. 44. P. 1–16.
- Henderson G.M. Caving in to new chronologies // *Science*. 2006. Vol. 313. P. 620–622.
- McLennan S.M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2001. Vol. 2. Article 2000GC000109.
- Turgeon S., Lundberg J. Chronology of discontinuities and petrology of speleothems as paleoclimatic indicators of the Klamath Mountains, southwest Oregon, USA, 2001 // *Carbonates and Evaporites*. 2001. Vol. 16. P. 153–167.
- Wróblewski W., Gradziński M., Motyka J., Stankovič J. Recently growing subaqueous flowstones: Occurrence, petrography, and growth conditions // *Quaternary International*. 2017. Vol. 437. P. 84–97.