

**О.Я. Червяцова, С.С. Потапов****Гипсовые отложения Киндерлинской пещеры (Южный Урал)
как возможный признак сернокислотного спелеогенеза**

Червяцова О.Я., Потапов С.С. Гипсовые отложения Киндерлинской пещеры (Южный Урал) как возможный признак сернокислотного спелеогенеза // Спелеология и карстология. – № 13. – Симферополь. – 2014. – С. 18-32.

Резюме: В статье обосновывается предположение, что на определенном этапе формирования Киндерлинской пещеры в ней действовали элементы сернокислотного спелеогенеза (SAS - sulfuric acid speleogenesis), связанного с бактериальным окислением серы. Этим можно объяснить широкое распространение в пещере гипсовых отложений, характеризующихся обедненным изотопным составом серы ($\delta^{34}\text{S}$ -12,6 до -9,95‰ CDT). Наиболее вероятный источник серы - битуминозные прослойки во вмещающих породах (органогенные известняки верхнего девона). Предполагается, что в процессе сернокислотного растворения вокруг полостей сформировалась кайма частичного замещения известняка гипсом, который в настоящее время (в субаэральных условиях) переотлагается в виде вторичных гипсовых спелеотем (кристаллически-зернистых корочек, антолитов, кристаллических агрегатов в рыхлых отложениях). Современные процессы кристаллизации гипса в пещере управляются микроклиматическими параметрами (сменой режимов конденсации и испарения).

Ключевые слова: гипогенный спелеогенез, минералогия пещер, гипс, сернокислотное растворение, изотопный состав серы, Южный Урал, Киндерлинская пещера

Червяцова О.Я., Потапов С.С. Гіпсові відклади Кіндерлінської печери (Південний Урал) як можлива ознака сірчано-кислотного спелеогенезу // Спелеологія і карстологія. – № 13. – Сімферополь. – 2014. – С. 18-32.

Резюме: У статті обґрунтовується припущення, що на певному етапі формування Кіндерлінської печери в ній діяли елементи сірчано-кислотного спелеогенезу (SAS - sulfuric acid speleogenesis), пов'язаного з бактеріальним окисненням сірки. Цим можна пояснити широке поширення в печері гіпсових відкладень, які характеризуються полегшеним ізотопним складом сірки ($\delta^{34}\text{S}$ -12,6 до -9,95‰ CDT). Найбільш ймовірно джерело сірки - бітумінозні прошарки у вмещаючих породах (органогенні вапняки верхнього девону). Припускається, що у процесі сірчано-кислотного розчинення навколо порожнин сформувалася облямівка часткового заміщення вапняку гіпсом, який в даний час (у субаеральних умовах) перевідкладається у вигляді вторинних гіпсових спелеотем (кристалічно-зернистих кірочок, антолітів, кристалічних агрегатів в пухких відкладеннях). Сучасні процеси кристалізації гіпсу в печері управляються мікрокліматичними параметрами (змінюючи режимів конденсації і випаровування).

Ключові слова: гіпогенний спелеогенез, мінералогія печер, гіпс, сірчано-кислотне розчинення, ізотопний склад сірки, Південний Урал, Кіндерлінська печера.

Chervyatsova O.Ya., Potapov S.S. Gypsum deposits of the Kinderlinskaya Cave (Southern Urals) as possible indication of sulphuric acid speleogenesis // Speleology and Karstology. – № 13. – Simferopol. – 2014. – С. 18-32.

Abstract: The paper substantiates the assumption that at a certain stage of the formation of the Kinderlinskaya cave elements of sulfuric acid speleogenesis (SAS) were acting in it, associated with the bacterial oxidation of sulfur. This may explain the wide distribution of gypsum deposits in the cave characterized by depleted sulfur isotopic composition ($\delta^{34}\text{S}$ -12,6 to -9,95‰ CDT). The most likely source of sulfur is bituminous layers in the host rocks (organogenic limestones of the Upper Devonian). It is assumed that in the process of sulfuric acid dissolution the rim of partial replacement of limestone by gypsum had been formed around cavities. Gypsum is being currently (in subaerial conditions) redeposited as secondary gypsum speleotem (crystal-grain crusts, antholites, crystalline aggregates in unconsolidated sediments). Modern processes of crystallization of gypsum in the cave are controlled by microclimatic parameters (alteration of condensation and evaporation regimes).

Keywords: hypogenic speleogenesis, mineralogy caves, gypsum, sulfuric acid dissolution, the isotopic composition of sulfur, the Southern Urals, Kinderlinskaya Cave.

О ПРОИСХОЖДЕНИИ КИНДЕРЛИНСКОЙ ПЕЩЕРЫ

Пещера Киндерлинская – самая значительная по амплитуде пещера Урала (215 м), вторая по длине (9113 м) и объему (245000 м³) пещера Башкортостана (Соколов, 2010). Впервые пещера была учтена сотрудниками Экспедиции особого назначения (ЭОН), посетившими ее привходовую часть в 1942 г. (Пещеры Урала, 1942). Активное спелеологическое изучение пещеры было начато в 1974 г. спелеологической секцией г. Стерлитамака под руководством А.С. Андреева. В дальнейшем экспедициями по исследованию пещеры руководили уфимские спелеологи Р.М. Низамутдинов, Г. И. Иванов, Ю.В. Соколов, И. Счастный, И. Зарипов, Н.И. Рычагова, Н. С. Лазарев.

Пещера расположена в пределах Западно-Уральской внешней зоны складчатости, заложена в западном крыле Ташагинской синклинали, в известняках фаменского яруса верхнего девона (D₃fm) (Гидрогеология СССР, 1972), который в районе пещеры представлен слоистыми битуминозными серыми и темно-серыми известняками с кремнистыми прослойками. Пещера представляет собой наклонно-горизонтальную систему галерей и ходов в северном, северо-восточном и западном, северо-западном направлениях, образовавшихся на четырех (условных) гипсометрических уровнях (Смирнов, Соколов, 2006). Развитие полостей часто контролируется трещинами напластования; система имеет общий наклон, совпадающий с падением пластов.

Исходя из современных представлений (Климчук, 2013), морфологию и топографию Киндерлинской пещеры невозможно объяснить только исходя из классической модели эпигенного карста, развивающегося под действием нисходящих и латеральных потоков, формирующих местным питанием в гидравлически открытых условиях. Значительная часть полостей пещеры изолирована от вертикального движения вод из эпикарстовой зоны (полностью сухая, без кальцитовых спелеотем). Современные притоки инфильтрационных и инфлюационных вод наблюдаются не более чем в 20 % от площади пещеры, на участках, рассеченных тектоническими нарушениями.

Формирование параллельных протяженных каналов часто происходило по горизонтальным трещинам с незначительным раскрытием (что исключено для латерального потока от отдаленного источника поверхностного питания). Широко развита сопутствующая магистральным каналам сеть более мелких тупиковых, часто восходящих ходов (формирование которых энергетически не выгодно, исходя из модели формирования карста в гидравлически открытой системе), высоких куполообразных залов, каскадов восходящих изометричных шахт, разделенных узкими щелевидными восходящими ходами, участки крупночешуйчатых лабиринтов и т.д. Над пещерой слабо развиты поверхностные эпикарстовые питающие формы (воронки, поноры).

Однако, многие морфологические элементы пещеры хорошо объяснимы с позиций теории

гипогенного (артезианского) спелеогенеза, т.е. развития полостей и каналов под растворяющим действием восходящих вод в напорных водообменных системах, связанных с удаленными, отделенными (слабопроницаемыми слоями и толщами) или внутренними источниками питания (Климчук, 2013).

В структурно-организационном отношении, основная часть полостей может быть отнесена к структурам стратиформной организации (развитой в пределах фаменского яруса и подчиненная его тектоническим и литологическим особенностям). Наиболее характерные сечения галерей пещеры показаны на рис. 1. Это линейные протяженные участки, часто со стенными и потолочными напорными формами (нишами, куполами), иногда с перемычками – «скальными мостами» из кремнистых пород. Практически все горизонтальные ходы имеют в нижней части трещины, уходящие вниз («рифтовые фидеры»-аппарат питания пещерной системы).

В восточной части системы выделяется кластер, предположительно связанный с сквозьформационным восходящим водообменом (между фаменским ярусом верхнего карбона и расположенном выше турнейским ярусом нижнего карбона) и включающий в себя каналы-шахты разгрузки, представляющие собой вертикальные изометричные в поперечнике залы – слепые «органные трубы» высотой до 120 метров (залы Классический, Атлантида и Эрмитаж, Пепси). Залы Атлантида и Пепси соединяются с основной частью узкими восходящими ходами по вертикальным трещинам, с многочисленными перемычками из кремнистых пород («рифтовые» пещерные каналы). Пример восходящей системы полостей (район зала Атлантида) показан на рис. 2.

Восходящий характер движения водных масс в пещере сохраняется и в настоящее время в режиме паводков. В период высоких весенних паводков в отдельных частях пещеры, имеющих приток инфильтрационных вод по тектоническим нарушениям (озеро напротив поворота на III часть, озеро в колодце Каминного зала), происходит подъем воды из полостей, заложенных ниже основных ходов, на высоту до 10-15 метров. Уровень воды после этого долго не спадает.

Причина относительной гидродинамической закрытости системы на момент её предполагаемого зарождения в артезианских условиях – наличие в толще карстующихся пород слабопроницаемых горизонтов (кремнистые прослойки, линзы аргиллитов, мергелей), а также слабопроницаемых отложений в покрове.

Вопросом в функционировании подобных систем, всегда требующим отдельного рассмотрения, является механизм поддержания растворяющей способности воды (дефицита насыщения) в закрытых от прямого притока экзогенной почвенной углекислоты условиях.

Роль в спелеогенезе серной кислоты, образующейся за счет окисления сероводорода, известна для многих карстовых систем мира (Hill, 1990; Forti и др., 2002; Galdenzi и др., 2003; Хмурчик и др., 2010, Tisato и др., 2012, Климчук, 2013, Temovski и др., 2013, Klimchouk и др., 2014). Модель формирования



Рис. 1. Характерные морфологические элементы Киндерлинской пещеры с позиции гипогенного (артезианского) спелеогенеза (терминология по Климчуку, 2013): а) настенные латеральные ниши свободной конвекции и потолочные купола; б, в) латеральные напорные каналы с поперечными перемычками из менее растворимых пород (кремнистые прослойки); г) ход с осевым питающим каналом (фидером) рифтового типа; д) стено-потолочный комплекс восходящего потока (купола, латеральные конвективные ниши, скальные подвески) Фото г и д - Интернет.

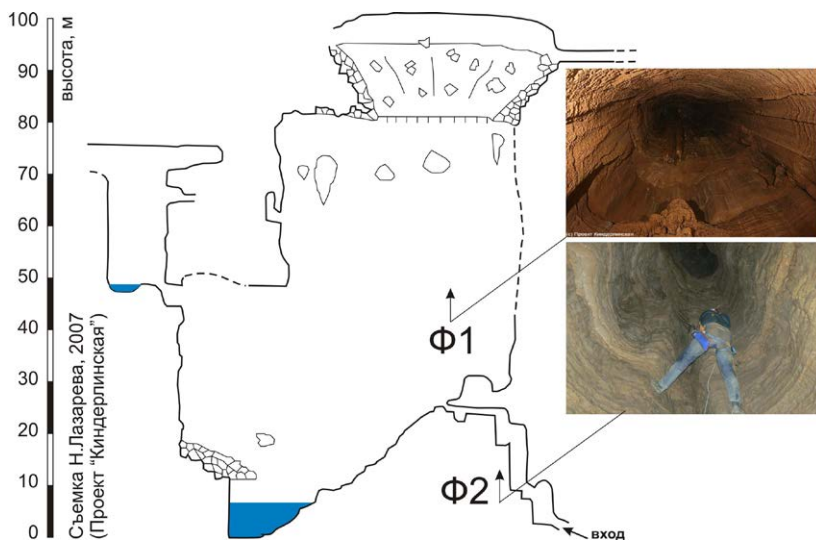
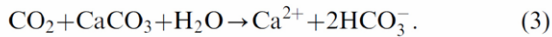
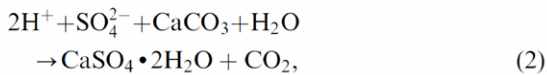
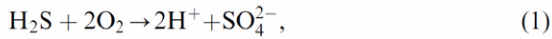


Рис. 2. Комплекс восходящих шахт «органных труб» (залы Атлантида-Эрмитаж).

полостей за счет сернокислотного растворения карбонатов в англоязычной литературе носит название *sulfuric acid speleogenesis (SAS)*.

Окисление сероводорода до серной кислоты осуществляется сероокисляющими (тионовыми) бактериями в аэробных условиях (конденсат, кислородные воды) (Galdenzi и др., 2003). Основные реакции сернокислотного растворения карбонатов (по Forti и др., 2002) приводятся в уравнениях (1-3). Источник сероводорода для карстовых массивов, не связанных с сульфидными рудопроявлениями и современной вулканической деятельностью, чаще всего имеет биогенный характер и связан с

деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий при наличии источника органического углерода в анаэробных (безкислородных) условиях.



Из уравнения (2) видно, что продуктом сернокислотного растворения известняка является гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и углекислый газ, который, растворяясь в воде, тоже вовлекается в процесс коррозии (уравнение 3). Поэтому, отложения сульфатов в полостях карбонатного карста могут быть индикатором процессов сернокислотного растворения на определенном этапе спелеогенеза (Filipponi, Jeannin, 2007, Onac, Forti, 2011, Tisato и др., 2012).

Для Киндерлинской пещеры характерно аномальное, по сравнению с другими (известными нам) карбонатными пещерами Урала, распространение гипсовых отложений. Зоны сульфатизации показаны на рис. 3. Наиболее гипсоносные участки приурочены

к верхним участкам полостей (например, восходящий слепой «Ход Цветов», восходящий ход «Паршивчик»), где гипс часто формирует сплошные кристаллически-зернистые покровы стен и потолков (рис. 4). Согласно гидрохимическим наблюдениям, проведенным нами в разные сезоны 2011-2012 гг. (Червяцова, 2012) содержание сульфат-иона в инфильтрационных и инфлюационных водах пещеры не превышает 60 мг/л (чаще всего, 5-15 мг/л), что исключает возможность общей сульфатизации блока вмещающих пород (и тем более, наличия в области питания массивных сульфатных отложений).

Ниже приводится описание основных типов гипсовых отложений, выявленных нами в Киндерлинской пещере.

СУБАКВАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ГИПСА

Щётка идиоморфных кристаллов гипса была обнаружена в ориентированной по субвертикальной трещине камере (камера размерами примерно 5 м высотой и 1,5 x 3 м в поперечном сечении), примыкающей к основной галерее с северо-западной стороны между поворотами в Сказочный ход и в ход «Мерзавчик» (автор находки А. Баширов, 2013). Камера соединяется с галереей узким щелевидным каналом примерно на высоте 2 м от пола. Морфологические особенности камеры (рис. 5 а) указывают на ее

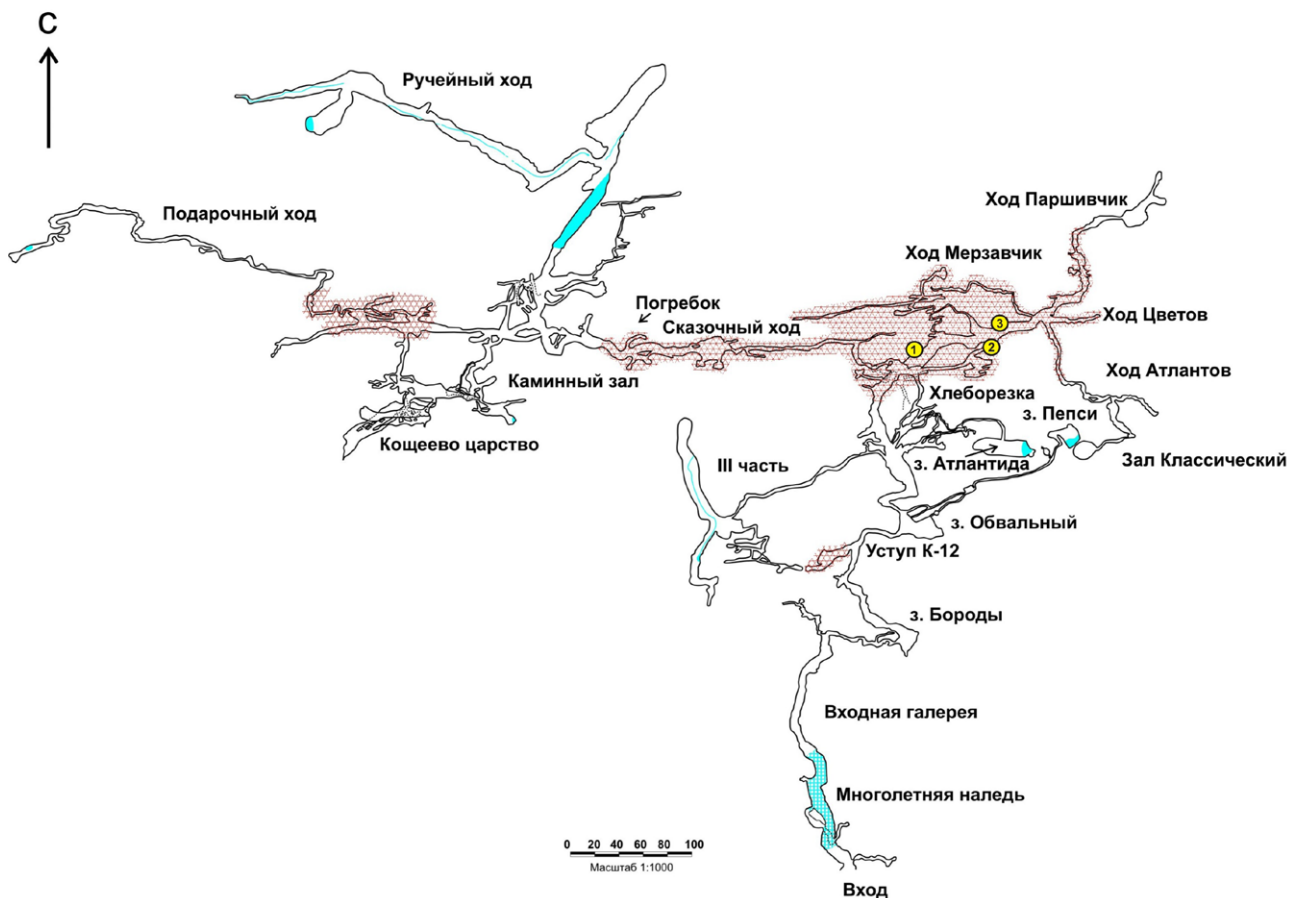


Рис. 3. План Киндерлинской пещеры (по Р.М. Низамутдинову, материалы СК им. В.Нассонова), область распространения гипса (выделено крапом) и места находок, описанных в статье: 1) Субаквальные кристаллы гипса; 2) Агрегаты гипса в суглинках в конусе выноса под органной трубой; 3) Агрегаты гипса в суглинках «Малого цветочного хода».



Рис. 4. Сульфатизация карбонатных пород в пещере.



Рис. 5. Место находки щётки идиоморфных кристаллов гипса: а) Фото изнутри камеры «точечного фидера». Белой стрелкой показан выход в основную галерею. Желтая стрелка - восходящие каналы в нависающих стенах: мезоформы в морфологическом комплексе восходящего потока (по [Климчуку, 2013](#)); б и с) общий вид щётки кристаллов (фото С.С. Потапова)

формирование в условиях восходящего напорного потока (аппарат выведения его в полость - «точечный фидер» по Климчуку, 2013).

Щетка небольших (до 1 см по оси удлинения) стеклянно-прозрачных кристаллов гипса расположена в нижней части камеры, на потолке нависающей ниши. Кристаллы имеют таблитчатый и призматический облик (рис. 6). Термодинамическое моделирование кристаллической формы гипса, основанное на минимизации энергии кристаллообразования (Rubbo и др., 2011) прогнозирует таблитчатую форму с преимущественным развитием граней {010} при росте кристалла, и изометрично-призматическую форму – при достижении им равновесного состояния (рис. 7).

В найденной щётке развиты кристаллы, стремящиеся к равновесной призматической форме (рис. 6 в-е), а это возможно только при изотропном притоке вещества ко всем граням растущего индивида, что, на наш взгляд, недостижимо при росте в субэаральных условиях. Отсутствие

дефектов и двойников кристаллов гипса указывает на спокойные условия кристаллизации, при постоянном пересыщении раствора. Признаков современного подтопления нет (на противоположной стене камеры, на этой же высоте, находятся типичные субэаральные формы – антолиты и кристаллически-зернистые коры, которые бы не сохранились при этом).

Современные субэаральные условия наоборот способствует разрушению кристаллов. Этот важный для понимания современных условий (см. раздел ниже) процесс показан на рис. 8. Видно, что коррозия кристалла начинается от места его прикрепления к субстрату. Это объясняется эффектом Гиббса-Томпсона, заключающемся в том, что давление насыщенного пара p над искривленной поверхностью выше чем, над плоской. Поэтому, субстрат подложки является более выгодным для конденсации водяных паров, чем грани кристалла (и поглощение им водяных паров возможно даже при влажности воздуха ниже 100 %).

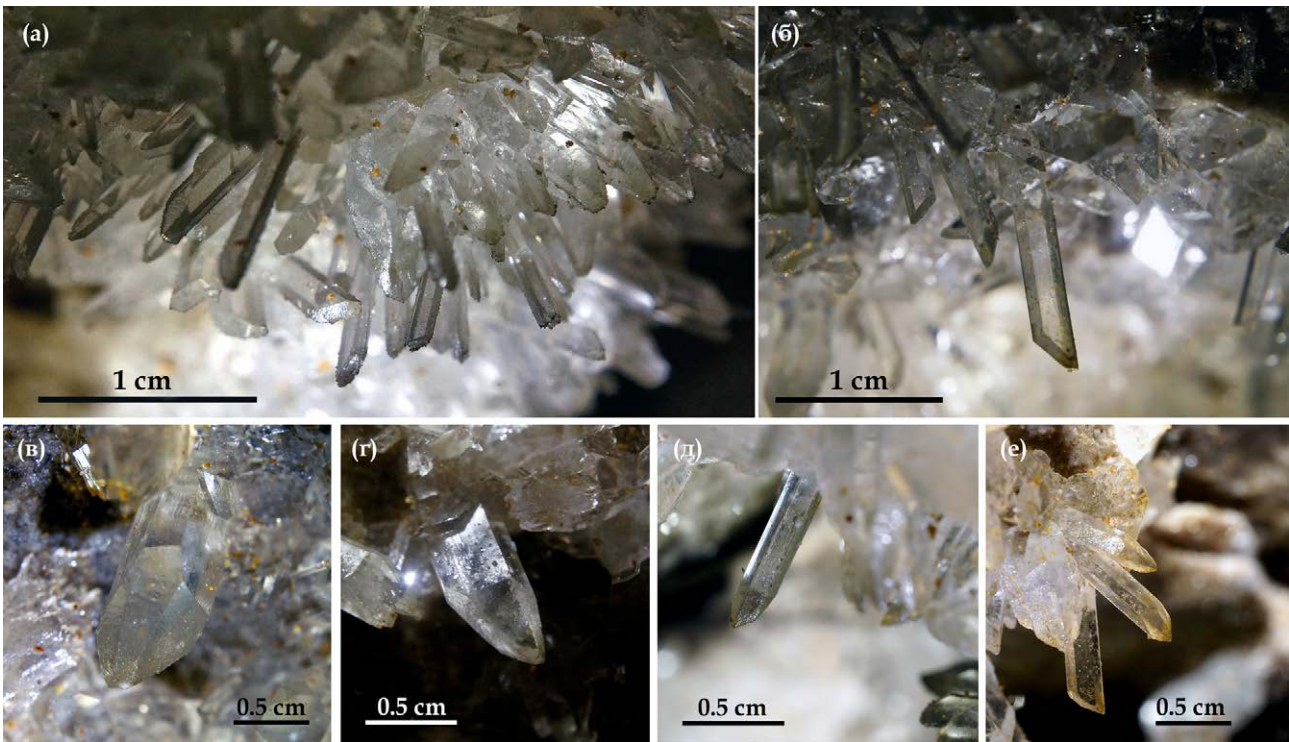


Рис. 6. Кристаллы гипса: а) общий вид щётки; б) кристаллы таблитчатого облика; в-е) призматические кристаллы (фото О.Я. Червяцовой).

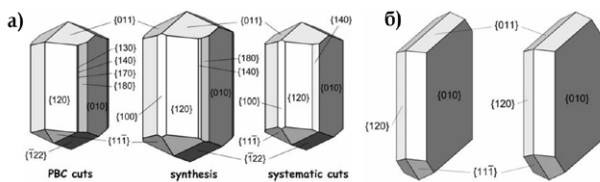


Рис. 7. Теоретическая морфология «идеальных» кристаллов гипса согласно результатам термодинамического моделирования (по Rubbo и др., 2011): а) равновесная морфология кристалла (gypsum equilibrium morphology); б) морфология роста кристалла (growth morphology of gypsum).



Рис. 8. Конденсационная коррозия на контакте с подложкой.

ЭКССУДАТИВНЫЕ СУБАЭРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ

Термин «экссудативные» образован от лат. *exsudare* – выходить наружу, выделяться. К ним относятся гипсовые «цветы» (антолиты или антодиты) – волокнистые агрегаты, формирующиеся в субэральных условиях, характерные для сухих участков пещер. Они представляют собой изгибающиеся пучки волокнистых индивидов гипса. По данным Уайт (White, 2012), каждое волокно представляет собой отдельный монокристалл, вытянутый по оси с.

Рост антолитов происходит за счет питания агрегата при подаче раствора через поры породы (Wright, 1858, Huff, 1940, Малеев, 1971; Ghergari, Onac, 1995, Maltsev, 1996, White, 2012). Впервые этот тип спелеотем был описан в 1810 году (Shaw, 1992, цит. по Ghergari, Onac, 1995). Наиболее ранняя трактовка генезиса «гипсовых цветов» была опубликована Райтом (Wright, 1858), предположившим экструзию гипса из пор в результате давления, вызываемого гидратацией. Хуфф (Huff, 1940) на основании лабораторного выращивания аналога «гипсовых цветов» из более растворимого тиосульфата натрия показал решающую роль испарения. Мальцев (Maltsev, 1996) предположил, что формирования антолитов в пещерах системы Кап-Кутан (Туркменистан) управляется атмосферным фактором: сезонной сменой конденсации (пополнение запасов поровых вод) на испарение (кристаллизация на испарительном барьере), в условиях «наработки» сульфата кальция при бактериальном окислении серы непосредственно в порах известняка.

Гергари и Онаком (Ghergari, Onac, 1995) по данным поляризационной микроскопии более

50 «гипсовых цветов» были показаны две кристалломорфологические разновидности: агрегаты параллельных волокнистых индивидов (собственно, антолиты) и агрегаты из сильно вытянутых по оси удлинения объемных кристаллов (оулопхолиты). Искривление «лепестков» параллельно-волокнистых антолитов связывается с радиальной неоднородностью проницаемости пор в пределах зоны роста – при более быстром росте в центре. Искривление «цветов» второго типа (оулопхолитов), описанное Гергари и Онаком (Ghergari, Onac, 1995) связывается с периодическими перерывами роста агрегата, и дорастании его при возобновлении подачи раствора – с более предпочтительной ориентировкой кристаллов. Основные субэральные гипсовые формы показаны на рис. 9.

Разнообразные формы «цветов» (радиальных агрегатов фибрилл) и обособленных «пучков» (рис. 9 а-в) широко распространены в центральной зоне пещеры, на участке между залом Мышеловка и ходом Атлантов, с тяготением к тупиковым восходящим каналам, таким как «Цветочный ход» (наиболее сухая и не имеющая современных инфильтрационных притоков часть). В отдельных случаях, длина «лепестков» составляет до 10 см, но чаще всего не превышает 1-3 см. Парагенетически связанные с «цветами» сплошные кристаллически-зернистые «селенитоподобные» (по Малееву, 1971) или «антолитовые» (по Мальцеву, 1996) гипсовые корочки (рис. 9. г-д) тоже растут за счет порового питания, но в условиях равномерной по площади скорости притока. Часто отмечается ситуация, когда такая корочка отслаивается от субстрата за счет выдавливания разреженной сетью гипсовых фибрилл, растущих

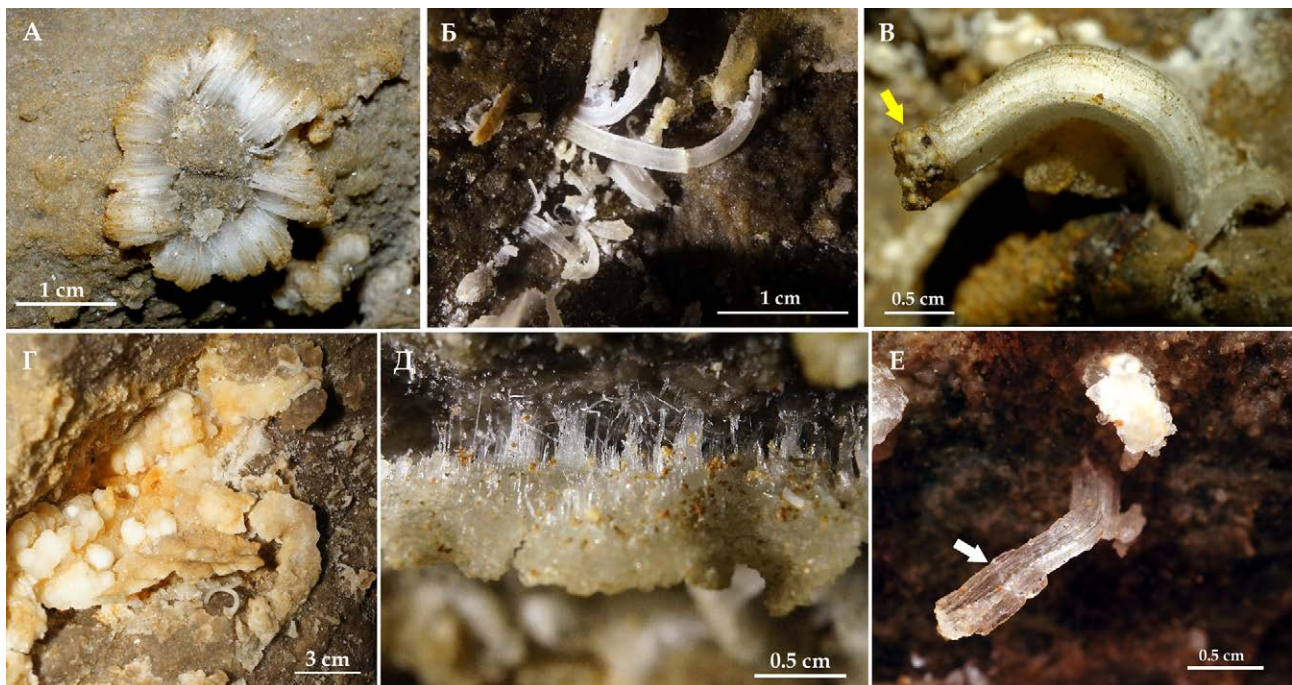


Рис. 9. Экссудативные субэральные формы: а) Гипсовый антолит одноактного роста в «малом цветочном ходе», б, в) антолитовые «пучки». Стрелкой показан субстрат, выдавленный при росте; г) кристаллически-зернистая «селенитоподобная» корочка (терминология по Малееву, 1971); д) кристаллически-зернистая корочка, отделенная от подложки растущими фибриллами гипса; е) оулопхолит (терминологии по Ghergari, Onac, 1995) в «Сказочном ходе». Стрелкой показана полоса перерыва роста агрегата (фото О.Я. Червяцовой).

снизу (рис. 9 г, д), что возможно связано с изменением условий кристаллизации. Формы, описанные Гергари и Онаком ([Ghergari, Onac, 1995](#)) как оулопхолиты, повсеместно распространены на стенах «Пятой части» пещеры (от начала Сказочного хода до участка Погребок) в виде мелких (до 2 см в длину) полупрозрачных агрегатов.

Поскольку в природе антолитов лежит механизм кристаллизации на испарительном барьере, эту форму можно считать микроклиматически-обусловленной. В Киндерлинской пещере антолиты растут при следующих условиях (даты наблюдений: 14.09.11; 20.11.11; 05.01.12; 29.04.12; 5-8.07.12; 10-13.07.13; 27-30.07.14):

- отсутствие инфильтрационных притоков и кальцитовых спелеотем;
- отсутствие признаков пересыщения водяного пара (тумана, росы на стенах);
- застойные условия воздухообмена летом (изредка – локальные ячейки свободной конвекции со скоростями до 0,05-0,06 м/сек) и слабая вентиляция зимой (восходящие потоки со скоростями 0,12-0,3 м/сек);
- относительная влажность около 100 % летом и 99 % зимой.
- температуры воздуха от 6,0 до 6,8 °С.
- ориентировочное объемное содержание CO₂ согласно разовому замеру (29.04.12) индикаторными трубками составляет 0,2 % (эффективный дренаж ввиду наклонно-восходящего характера полостей практически исключает возможность его накопления).

Вслед за Мальцевым ([Maltsev, 1996](#)), можно предположить формирование эксудативных субаэральных форм, управляемое сезонной сменой конденсации на испарение. При этом, в Киндерлинской пещере отсутствуют признаки современной инситуационной «выработки» сульфата сероокисляющими бактериями – такие, как выделение сероводорода, развитие бактериальных матов, закисление грунтов и вод ([Galdenzi и др., 2003](#)). Поэтому, предполагается вынос (при конденсации в летнее время в трещинах и порах породы) и переотложение (зимой, при выпаривании поровых растворов) уже накопленного в трещинах и порах на определенном этапе развития пещеры запаса гипса.

Попытаемся ответить на вопрос, почему при этом процессе переотлагается только гипс, а не гипс совместно с какой-либо из фаз карбоната кальция. Взяв осредненный состав атмосферных вод для района Уфы (мг/л): HCO₃⁻ 6,1; SO₄⁻ 12,4; Cl⁻ 3,4; Ca²⁺ 5,0; Mg²⁺ 3,5; Na⁺ 3,2; K⁺ 1,1 при pH 6,1 ([Абдрахманов и др., 2001](#)), мы рассчитали в программе гидрохимического моделирования PHREEQC Version 3 ([Parkhurst, Appelo, 2013](#)) изменение концентраций при приведении в равновесное состояние с минеральными фазами гипса и кальцита в условиях «открытой» по CO₂ системы (≈ 0,2% ≈ 0,002 atm). Этот расчет воспроизводит условия, при которых в летнее время водяной пар из воздуха форсированно конденсируется в трещины и поры известняка при увеличении влажности воздуха (согласно эффекту Гиббса-Томпсона - см. выше) и до начала испарительной фазы (зимние условия) приходит в равновесное состояние к гипсу и известняку. При этом, концентрации задействованных в реакциях компонентов изменяются следующим

образом: pH 7,6; HCO₃⁻ 42,0; SO₄⁻ 931.782 мг/л; Ca²⁺ 480.96 мг/л. Видно, что концентрация гидрокарбоната иона очень мала (HCO₃⁻ 42,0). Так как растворяющая способность конденсационных вод в пещерах по отношению к CaCO₃ формируется за счет поглощения ими углекислого газа из воздуха, она линейно возрастает по мере увеличения его концентрации ([Dreybrodt и др., 2005](#)). Поскольку морфология части пещеры, в которой распространены эксудативные формы, не способствует накоплению углекислого газа – ее атмосферные воды будут слабоагрессивны к известняку, но при этом агрессивны к гипсу (SI = -3,3).

Субаэральную кристаллизацию в порах и трещинах следует рассматривать в качестве современного экзогеодинамического процесса, приводящего к разрушению пород за счет кристаллизационного давления ([Малеев, 1971; Benavente и др., 2004](#)). В Киндерлинской пещере под стенами и потолками с эксудативными формами гипса накапливаются тонкие отщепы известняка (рис. 10). Судя по всему, они имеют такую же природу, что и десквамационные отщепы, образующиеся при замерзании воды в трещинах и порах пород (только вместо воды – кристаллизация гипса). Тем самым, кристаллизационное давление способствует увеличению проницаемости пород, что, в свою очередь, способствует переотложению из них гипса.



Рис. 10. Отщепы известняка, распространенные на участках развития субаэральных форм гипса (фото О.Я. Червяцовой).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИПСА В СУГЛИНИСТОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕ

Одно из первых описаний кристалломорфологии гипса, выросшего в кластических отложениях (в килах верхнего сенона из Крыма) было сделано И.И. Шафрановским и Э.П. Сальдау в 1951 году ([Шафрановский, Сальдау, 1951](#)). Ими было отмечено, что особенностью роста в глинах является искривление кристалла (вплоть до чечевицеобразного облика) за счет уменьшения вплоть до исчезновения одних граней при разрастании других. К аналогичному выводу пришли Эрдлей и Стрингхэм, описывая в 1952



Рис. 11. Конус выноса под «органной трубой» (Точка № 1), в отложениях которого отмечена кристаллизация гипса: 1) контактная со стеной зона, в которой происходит сплошная цементация суглинка гипсом; 2) область распространения кристаллических агрегатов гипса внутри суглинков (фото С.С. Потапова).

году кристаллы гипса, выросшие в мягких озерных отложениях на побережье Большого соленого озера (штат Юта, США) (Eardley, Stringham, 1952). На кристаллизацию гипса внутри глинистых отложений в пещерах одним из первых обратил внимание Е.П. Дорофеев (Дорофеев, 1966).

В Киндерлинской пещере кристаллы гипса и их агрегаты повсеместно встречаются внутри рыхлых отложений на участке между залом Мышеловка и Ходом Атлантов. Наши наблюдения были сделаны в конусе выноса, расположенном под восходящей «органной трубой», примыкающей к основной галерее с юго-востока на участке между «Сказочным ходом» и ходом «Мерзавчик» (Точка № 1), а также в рыхлых отложениях «Малого цветочного хода» (Точка № 2). Рыхлые отложения представляют собой грубое переслаивание суглинистого и супесчанистого материала.

Для обеих точек была отмечена следующая закономерность (см. рис. 11): зона развития агрегатов гипса приурочена к пристеночной части, причем рядом со стеной наблюдается сплошная цементация суглинка гипсом. Это указывает на то, что питающий раствор поступает в рыхлые отложения их коренных пород. Гипс встречается до глубины 20-25 см от поверхности, то есть примерно до глубины гигроскопического поглощения атмосферных вод. Судя по всему, механизм выноса гипса из трещин и пор коренных пород и его перекристаллизации в толще суглинка, – такой же, как и у субэвральных отложений, – тоже за счет поглощения субстратами атмосферных водяных паров во влажный период и испарения в сухой период.

Морфология гипса, найденного на Точке № 1, показана на рис. 12 (а, б, в). Гипс здесь образует незаконномерные сростки, формируя сложные агрегаты.

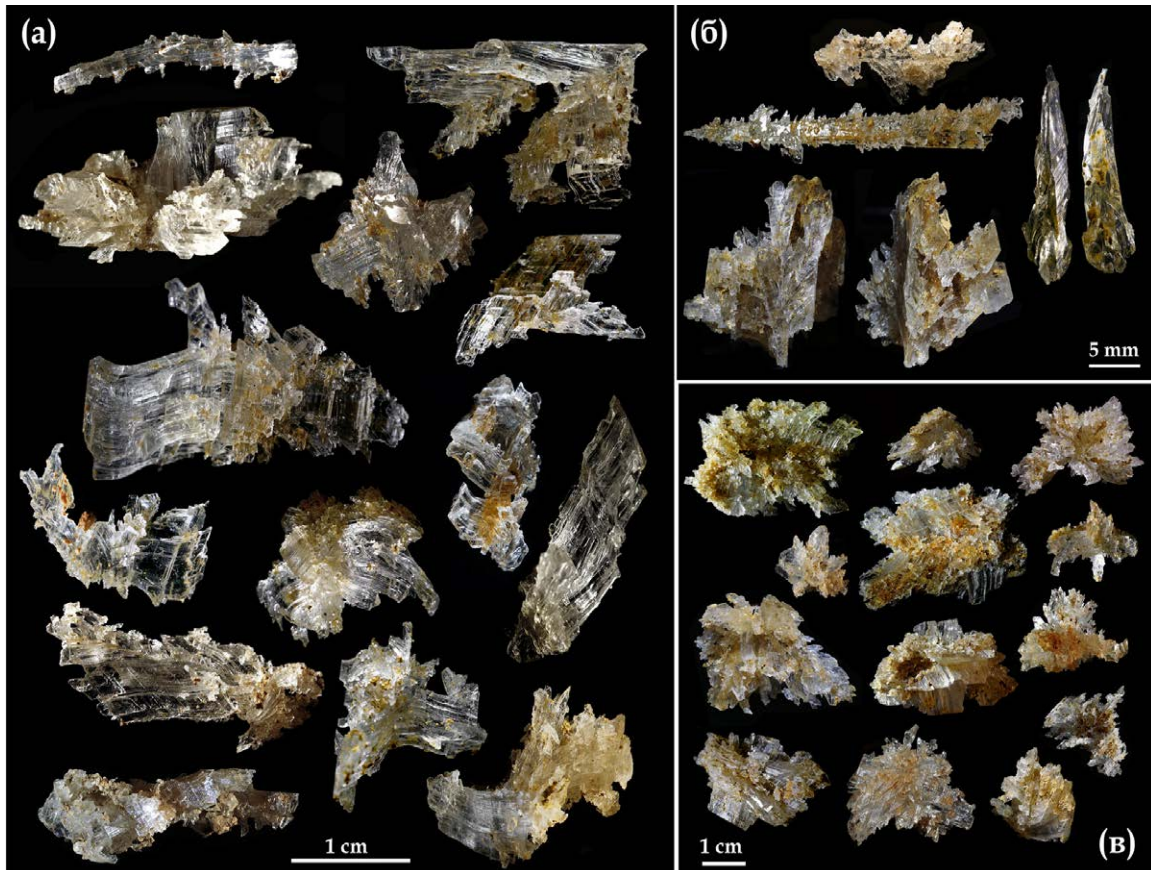


Рис. 12. Агрегаты гипса, найденные в конусе выноса под органной трубой (Точка №1): а) мелкие агрегаты из верхней части разреза; б) гипсовые «иголки» и их вторичное закономерное обрастание более мелкими кристаллами; в) объемные «звездчатые» сростки из нижней части разреза (фото О.Я. Червяцовой).



Рис. 13. Элементы расщепленного роста (а, б) и дефекты на гранях (с), связанные с захватом механических примесей (фото О.Я. Червяцовой).

Наблюдается тенденция к укрупнению и усложнению строения агрегатов с глубиной.

В приповерхностной части разреза отмечены гипсовые иглы часто с закономерными обрастаниями вторичными, на порядок меньшими по размеру, кристаллами гипса (рис. 12 б). Гипсовые иглы – длинные, прямые, прозрачные кристаллы, растущие под случайными углами из кластических отложений пещер на контакте с воздухом, генезис которых опять же связывается с испарительными процессами (Опас и др., 1995; Головачёв, 2012). Для верхней части разреза характерны уплощенные агрегаты искривленных кристаллов размером 1-2 см (рис. 12 б). В нижней части разреза распространены объемные «звездчатые» сростки размерами до 5 см (рис. 12 в).

Часто наблюдается расщепленный рост и дефекты на гранях, связанные с захватом внутрь индивидов гипса глинистого материала, что свидетельствует о том, что гипс рос на месте, непосредственно в суглинке (рис. 13). На это же указывает и то, что агрегаты не имеют повреждений, связанных с механическим перемещением.

При рассмотрении морфологии отдельных кристаллов можно заметить, что в формировании их изогнутого облика учувствуют три элементарных механизма пластических деформаций (Григорьев, Жабин, 1975), часто в суперпозиции: скольжение (рис. 14а), блокирование (рис. 14б) и блокирование с формированием полос сброса из клиновидных блоков (рис. 14с), механическое двойникование (рис. 14д).

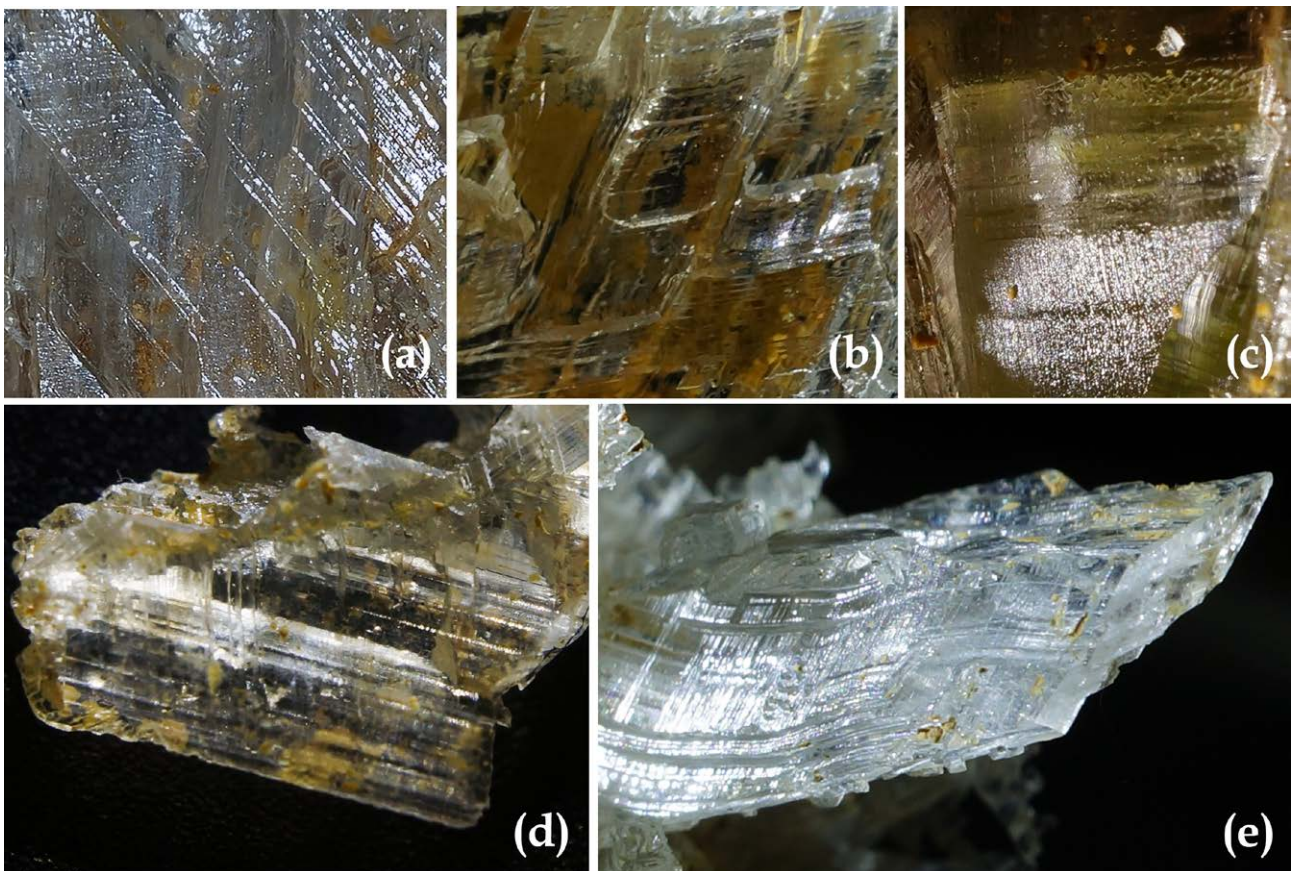


Рис. 14. Пластические деформации кристаллов гипса в глине (пояснения в тексте).



Рис. 15. Индивиды и агрегаты гипса в отложениях «Малого цветочного хода» (фото О.Я. Червяцовой).

Общий облик изогнутых кристаллов (рис. 14е) говорит о том, что деформирующее давление имело несколько разнонаправленных векторов. Наиболее значительные механические нагрузки в конусе выноса связаны с перемещением массы суглинка вниз по склону при постоянном поступлении новых порций сверху, свободным падением с высоты более 10 метров.

Морфология агрегатов, обнаруженных в отложениях Малого цветочного хода (Точка № 2), показана на рис. 15. Это более крупные по размерам агрегаты (до 10-12 см в длину). При этом плоские кристаллические грани на них чаще всего отсутствуют; для них характерна матовая поверхность и большое количество захваченной при росте глины. Вероятно, это объясняется более быстрыми скоростями роста. Точка № 2 расположена в нижней части полости, примыкающей к одному из магистральных каналов движения потока воздуха. Поэтому, амплитуда колебаний микроклиматических параметров на этой точке тоже значительно выше, чем на Точке № 1, и конденсационно-испарительные процессы протекают более активно.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ

Изотопный состав серы трех образцов гипса из Киндерлинской пещеры, отобранных в июле 2013 года (антолиты и кристаллически-зернистые корочки), был изучен на масс-спектрометре Deltaplus Advantage в Институте минералогии УрО РАН (аналитик С.А. Садыков). При измерениях использовались стандарты NBS-123, IAEA-S-1, ошибка измерений в серии составляла 0,32 ‰. Изотопный состав серы в образцах облегченный: он составил от $\delta^{34}\text{S}$ -12,6 до -9,95 ‰ CDT (Потапов и др., 2014).

Реакция серной кислоты, полученной в результате аэробного бактериального окисления серы, и дальнейшая кристаллизация сульфатов из этих растворов имеет средние коэффициенты обогащения для изотопа серы $\delta^{34}\text{S}$ от 0‰ до -14,0‰ CDT (Machel, 1992; Hose и др., 2000), чем объясняется облегченный изотопный состав серы в гипсе, отложенном за счет сернокислотных реакций в карстовых системах. Изотопный состав гипса из Киндерлинской пещеры в сравнении с литературными данными для пещер, заложенных в карбонатных породах, приводится в Таблице 1. В частности, можно увидеть высокое сходство изотопного состава гипса Киндерлинской пещеры с пещерой Фразасси (Центральная Италия) – одной из эталонных систем сернокислотного растворения, образованной за счет бактериального окисления сероводорода, дегазирующегося из сульфидных вод, вскрывающихся в нижней части полостей (Galdenzi и др., 2003).

ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из набора характерных морфологических элементов Киндерлинской пещеры (напорные купола и ниши, каскады изометричных восходящих шахт-каминов, обилие «слепых» восходящих ходов, скальные «мосты» и «подвески», элементы крупноячеистых лабиринтов), при слабом развитии над ней аппарата поглощения поверхностных вод (эпикарстовых форм - воронок, поноров), мы предполагаем заложение полостей по модели гипогенного (артезианского) спелеогенеза, в условиях восходящего водообмена (Климчук, 2013). Полости пещеры гипсометрически расположены выше уровня

Таблица 1

Изотопный состав гипса в пещерах карбонатного карста, отложенного за счет сернокислотных реакций

Пещера	Изотопный состав серы в гипсе, $\delta^{34}\text{S}$ CDT	Источник	Примечание
Киндерлинская (Россия, Южный Урал)	От -12,6 до -9,95 ‰ («цветы» и корочки)	Потапов и др., 2014	
Карлсбадская пещера (США, Нью-Мексико)	Средний - 21,1 ‰	Hill, 1990	Эталонные системы сернокислотного спелеогенеза (SAS).
Фразасси (Центральная Италия)	От -24,4 ‰ до -7,9 ‰ (ангедраальный гипс) От -22,52‰ до -7,53‰ (кристаллы)	Galdenzi и др., 2003	
Бусо делла Рана-Писатела (Венецианские Альпы, Италия)	От -13,2 ‰ до -33,2 ‰ («цветы» и корочки)	Tisato и др., 2012	Авторами работы предполагается SAS
Синнет (США, Западная Виргиния)	От -10,7‰ до -7,5‰ («цветы»)	Swezey и др., 2004	
Коркрев (США, Аризона)	От -11 до -7,0 ‰	Onac и др., 2007	

IV надпойменной террасы, озерные и аллювиальные отложения которой датируются верхним плиоценом: средним акачаглом (Вербицкая, 1965), что говорит о том, что к этому времени (2,0-2,6 млн. лет назад) напорная водообменная система уже была дренирована.

Известно, что карстовый бассейн во Внешней зоне складчатости, приуроченный к каменноугольным и девонским карбонатным отложениям, по мере погружения в Предуральский краевой прогиб приобретает характер пластово-карстового артезианского бассейна, чему способствует наличие песчано-глинистых и кремнистых пород в составе карбонатных толщ (Мартин, 2002). На границе орогена и прогиба для него характерна восходящая разгрузка артезианских вод по зонам надвигов. При наличии в верхних частях разреза хорошо проницаемых буферных горизонтов наблюдается скрытый (межпластовый) переток в них восходящих с глубины вод (Абдрахманов, Попов, 2010). Для наиболее крупного и известного Красноустьевского месторождения минеральных вод выявлено 32 группы восходящих сульфидных источников, с концентрацией H_2S до 70–80 мг/л (Абдрахманов, Попов, 2010). Происхождение сероводорода в водах Красноустьевского месторождения биогенное, и связывается с битуминозными прослойками в карбонатных породах.

Учитывая то, что Киндерлинская пещера заложена в битуминозных известняках, можно предположить, что на артезианской стадии её развития также имелись условия для генерации сероводорода, а при появлении в системе воздуха или кислородных вод появлялись предпосылки к его бактериальному окислению до серной кислоты, и развитию полостей за счет сернокислотного растворения (по модели SAS). Одно из косвенных свидетельств – находка кристаллов гипса, выросших в субкавальных условиях, найденных на стене камеры «точечного фидера».

Предполагаемым нами сернокислотным этапом в истории развития пещеры можно объяснить сульфатизацию карбонатных пород. Об этом же свидетельствует облегченный изотопный состав серы в корочках и антолитах ($\delta^{34}\text{S}$ -12,6 до -9,95‰ CDT), характерный для гипса, образованного при сернокислотных реакциях в карбонатных породах. В результате воздействия сернокислотных агентов на известняк сформировалась кайма частичного замещения известняка гипсом вокруг полостей, который в настоящее время выносится и переотлагается уже в субартезиальных условиях. Наиболее широко этот процесс проявлен на участке пещеры между поворотом в Сказочных ход и ходом Атлантов, где часто наблюдаются сплошные покровы стен зернистыми корочками гипса, распространены антолиты («гипсовые цветы»), кристаллические агрегаты в рыхлых отложениях. Современные процессы переотложения гипса в пещере, судя по всему, управляются её микроклиматическим режимом – поглощением субстратами конденсационных вод в летнее время и кристаллизацией на испарительном барьере зимой. Поэтому, субартезиальные гипсовые спелеотемы, названные нами эксудативными (от лат. exsudare - выходить наружу, выделяться) проявлены только в тех частях пещеры, где присутствуют сезонные колебания относительной влажности воздуха. Показана роль кристаллизации гипса в трещинах и порах, как современного экзогеодинамического процесса, приводящего к разрушению горных пород кристаллизационным давлением.

В суглинистых отложениях пола гипс образует незакономерные сростки, формируя сложные агрегаты до 10-12 см в длину. На гипсах отчетливо проявлена спайность, наблюдаются признаки пластических деформаций (изгиб и кручение), расщепленный рост с захватом внутрь индивидов гипса глинистого материала. Судя по всему, в рыхлые отложения пола гипс так же переотлагается из сульфатизированных коренных пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы предполагаем, что на определенном этапе развития карстовой системы Киндерлинской пещеры в ней действовали элементы сернокислотного спелеогенеза (SAS - sulfuric acid speleogenesis), связанного с деятельностью сероокисляющих (тионовых) бактерий. Этим можно объяснить аномальное распространение в пещере гипса, характеризующегося облегченным изотопным составом серы. В процессе сернокислотного растворения вокруг полостей сформировалась кайма частичного замещения известняка гипсом, который в настоящее время (в субэвральных условиях) переотлагается в виде вторичных гипсовых спелеотем (кристаллически-зернистых корочек, антолитов, кристаллических агрегатов). Современные процессы кристаллизации гипса в пещере управляются микроклиматическими параметрами (сменой режимов конденсации и испарения).

ЛИТЕРАТУРА

- Абдрахманов Р.Ф., Мартин В.И., Попов В.Г., Рождественский А.П., Смирнов А.И., Травкин А.И., Соколов Ю.В. Карст Башкортостана. - Уфа: РА «Информреклама», 2002. - С. 316 с.
- Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала / Отв. ред. чл.-корр. РАН В.Н. Пучков. - Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. - 420 с.
- Вахрушев Г.В. Ледяные пещеры в карбонатных породах Башкирии // Пещеры. - Пермь: Пермский ун-т, - 1972. - Вып. 12-13. - С. 112.
- Вербицкая Н.П. Антропогенные отложения западного и центральной части Южного Урала // Антропоген Южного Урала. М.: Наука, 1965. - С. 55-96
- Гидрогеология СССР. Том XV. Башкирская АССР. - М.: Недра, 1972. - С. 39.
- Головачёв И.В. Особенности формирования отложений карстовых пещер // Геология, география и глобальная энергия. - 2012. - № 1. - С. 179 - 190
- Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов. - М: Издательство Наука, 1975 - 340 с.
- Дорофеев Е.П. Кальцитовые плёнки и кристаллы гипса в Кунгурской пещере // Пещеры. - Пермь: Пермский ун-т, - 1966. - Вып 6 (7). - С. 34-48
- [Климчук А.Б. Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста. - Симферополь: ДИАИПИ, 2013.- 180 с.](#)
- Малеев М.Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. - М.: Наука, 1971. - 196 с.
- Мартин В.И. Карстовые бассейны Западно-Уральской внешней зоны складчатости // Карст Башкортостана. - Уфа, 2002. - С. 109-118.
- Ферсман А.Е.(ред.) Пещеры Урала. (Труды ЭОН и Комиссии № 2 при ОГН) Рукопись. - М.- Свердловск, 1942.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Червяцова О.Я., Кузьмина Л.Ю. К минералогии пещеры Киндерлинская (Башкортостан) // Минералогия техногенеза-2013. - Миасс: ИМин УрО РАН, 2013. С. 106-119.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Результаты десятилетнего изучения современного минералообразования в Кунгурской ледяной пещере // Минералогия техногенеза - 2014. - Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. - С. 93 - 113.
- Смирнов А. И., Соколов Ю. В. Карст и спелеология // Р.Ф. Абдрахманов (ред.) Карст Башкортостана. Уфа: РА «Информреклама», 2002. - С. 316.
- Соколов Ю.В. Перечень пещер республики Башкортостан // Пещеры Поволжья, Урала и Приуралья. Статистический справочник. - Набережные Челны: НГПИ, 2010. - 71 с.
- Хмурчик В.Т., Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. Микроорганизмы, карст, нефть и спелеогенез // Пещеры: сб. науч. тр. - Пермь: Естественнонаучный институт Перм. гос. ун-та, 2010. - Вып. 33. - С. 130-135.
- Шафрановский И.И., Сальдау Э.П. Чечевицеобразные кристаллы гипса из Крыма // Кристаллография: Тр. Федоровской научной сессии 1951 г. - М.-Л.: Углетехиздат, 1952. - С. 177-188.
- Benavente D., Garcia del Cura, M.A., Garcia-Guinea J., Sánchez-Moral S., Ordóñez S. Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone // Journal of crystal growth. - 2004. - Т. 260. - №. 3. - С. 532-544.
- Eardley A.J., Stringham B. Selenite crystals in the clays of Great Salt Lake // Journal of Sedimentary Research. - 1952. - Т. 22. - №. 4. - С. 234-238.
- Filipponi M., Jeannin P.Y. Cave gypsum an indicator for early speleogenetical processes? // Geophysical Research Abstracts. - 2007. - Т. 9. - С. 08499.
- 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. - №22 - С. 2373-2386
- Galdenzi S., Maruoka T. Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy // Journal of Cave and Karst Studies. - 2003. - 65(2). - P. 111-125.
- Ghergari L., Onac B.P. The crystallogenesis of gypsum flowers // Cave and karst science. - 22(3). - 1995. - P. 119-122.
- Hill C.A. Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad cavern and its relationship to hydrocarbons, Delaware Basin, New Mexico and Texas (1) // AAPG Bulletin. - 1990. - Т. 74. - №. 11. - С. 1685-1694.
- Hill C.A., Forti P. Cave minerals of the world (2nd ed.). Huntsville Alabama: 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. - 169. - P. 399-423.
- Huff L.C. Artificial Helictites and Gypsum Flowers // The Journal of Geology. - 1940. - 48(6). -P. 641-659.
- Klimchouk A., Sasowsky I., Mylroie J., Engel S.A., Engel A.S.(Eds.) Hypogene Cave Morphologies. Selected papers and abstracts of the symposium held February 2 through 7, 2014, San Salvador Island, Bahamas: Karst Waters Institute Special Publication 18, Virginia. - 2014. -111 p.
- Machel H.G. Low-temperature and high-temperature origins of elemental sulfur in diagenetic environments // Wessell, G.R., Wimberly, B.H. (Eds.) Native sulfur developments in geology and exploration. - Phoenix, Arizona (USA), 1992. - P. 3-21.
- Maltsev V.A. Some considerations on cave minerals onthogeny: sulfates filamentary crystals and their aggregates // Proc. Univ. Bristol Spel. Soc., 1996. - 20(3).
- Onac B.P., Forti P. Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview // In-ternational Journal of Speleology. - 2011. - 40. - С. 79-98.
- Onac B.P., Ghergari L., Gàl A. Crystallo graphical studies on gypsum crystals in Ponorăș Cave [Pădurea Craiului Mountains, Romania] // The oretical and Applied Karstology. - 1995. - 8. - P. 63-67.
- Onac B.P., Hess J.W., White W.B. The relationship between the mineral composition of speleothems and mineralization of breccia

pipes: evidence from Corkscrew Cave, Arizona, USA // *The Canadian Mineralogist*. – 2007. – 45(5). – P. 1177-1188.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations (руководство пользователя). http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc [посещен 23.12.13]

Rubbo M., Massaro F. R., Aquilano D., Vanzetti W. Morphology of gypsum: a case study // *Cryst. Res. Technol.* – 2011. – 46(No. 8). – P. 779 – 783

Swezey C.S., Piatak, N.M., Chiehowsky, L.A., Hadden R., Hackley P.C., Doolan C.A., Aleman Gonzalez W.B., Bingham P.A., Hoke R.B. A guide to the geology of the Sinnott-Thorn Mountain cave system, Pendleton County, West Virginia // *The Potomac Caver*. – 2004. – 47. – P. 3-14.

Temovski M., Audra P., Mihevc A., Spangenberg J.E., Polyak V., McIntosh W., Bigot J.Y. Hypogenic origin of Provalata Cave, Republic of Macedonia: a distinct case of successive thermal carbonic and sulfuric acid speleogenesis // *International Journal of Speleology*. – 2013. – 42(3). – P. 235-246.

Tisato N., Sauro F., Bernasconi S.M., Bruijn R.H., De Waele J. Hypogenic contribution to speleogenesis in a predominant epigenic karst system: A case study from the Venetian Alps, Italy. // *Geomorphology*. – 2012. – 151. – P.156-163.

White W.B. Speleothem microstructure/speleothem ontogeny: a review of Western contributions. // *International Journal of Speleology*. – 2012. – 41(2). – P. 329-358.

Wright C.W. The Mammoth Cave, Kentucky. - Vincennes (Indiana), Harvey, 1858. – 68 p.

REFERENCES

Abdrahmanov R.F., Martin V.I., Popov V.G., Rozhdestvenskiy A.P., Smirnov A.I., Travkin A.I., Sokolov Yu.V. Karst Bashkortostana. - Ufa: RA «Informreklama», 2002. – 316 s.

Abdrahmanov R.F., Popov V.G. Geohimiya i formirovaniye podzemnykh vod Yuzhnogo Urala / Otv. red. chl.-korr. RAN V.N. Puchkov. – Ufa: AN RB, Gilem, 2010. – 420 s.

Benavente D., Garcia del Cura, M.A., Garcia-Guinea J., Sánchez-Moral S., Ordóñez S. Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone // *Journal of crystal growth*. – 2004. – T. 260. – 3. – P. 532-544.

Dorofeev E.P. Kaltsitovyie plyonki i kristally gipsa v Kungurskoy peshchere // *Peshchery*. – Perm': Permskiy un-t. - 1966. - Vyp 6 (7). - S. 34-48.

Eardley A.J., Stringham B. Selenite crystals in the clays of Great Salt Lake // *Journal of Sedimentary Research*. – 1952. – T. 22. – 4. – P. 234-238.

Fersman A.E. (red.) *Peshchery Urala*. (Trudy EON i Komissii № 2 pri OGN) Rukopis'. – M. – Sverdlovsk, 1942.

Filipponi M., Jeannin P.Y. Cave gypsum an indicator for early speleogenetical processes? // *Geophysical Research Abstracts*. – 2007. – T. 9. – P. 08499.

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. – 22 - P. 2373–2386

Galdenzi S., Maruoka T. Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy // *Journal of Cave and Karst Studies*. - 2003. – 65(2). – P. 111-125.

Ghargari L., Onac B.P. The crystallogenesis of gypsum flowers // *Cave and karst science*. - 22(3). – 1995. - P. 119-122.

Gidrogeologiya SSSR. Tom XV. Bashkirkaya ASSR. - M.: Nedra, 1972. - S. 39.

Golovachyov I.V. Osobennosti formirovaniya otlozheniy karstovykh

peshcher // *Geologiya, geografiya i globalnaya energiya*. – 2012. – 1. – S. 179 – 190.

Grigoriev D. P., Zhabin A. G. Ontogeniya mineralov. – M: Izdatel'stvo Nauka, 1975. – 340 s.

Hill C.A. Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad cavern and its relationship to hydrocarbons, Delaware Basin, New Mexico and Texas (1) // *AAPG Bulletin*. – 1990. – T. 74. – 11. – C. 1685-1694.

Hill C.A., Forti P. *Cave minerals of the world* (2nd ed.). Huntsville Alabama: National Speleological Society, 1997. – 463 p.

Hmurchik V.T., Maksimovich N.G., Mescheryakova O.Yu. Mikroorganizmy, karst, nef' i speleogenez // *Peshchery: sb. nauch. tr. – Perm': Estestvennonauchnyy institut Perm. gos. un-ta*, 2010. – Vyp. 33. – S. 130-135.

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. – 169. – P. 399–423.

Huff L.C. Artificial Helictites and Gypsum Flowers // *The Journal of Geology*. – 1940. – 48(6). – P. 641-659.

Klimchouk A.B. Gipogennyy speleogenez, yego gidrogeologicheskoe znachenie i rol' v evolyutsii karsta. – Simferopol': DIAYPI, 2013. – 180 s.

Klimchouk A., Sasowsky I., Mylroie J., Engel S.A., Engel A.S. (Eds.) *Hypogene Cave Morphologies*. Selected papers and abstracts of the symposium held February 2 through 7, 2014, San Salvador Island, Bahamas: Karst Waters Institute Special Publication 18, Virginia. – 2014. – 111 p.

Machel H.G. Low-temperature and high-temperature origins of elemental sulfur in diagenetic environments // Wessell, G.R., Wimberly, B.H. (Eds.) *Native sulfur developments in geology and exploration*. - Phoenix, Arizona (USA), 1992. - P. 3–21.

Maleev M.N. Svoystva i genezis prirodnykh nitevidnykh kristallov i ih agregatov. – M.: Nauka, 1971. – 196 s.

Maltsev V.A. Some considerations on cave minerals onthogeny: sulfates filamentary crystals and their aggregates // *Proc. Univ. Bristol Spel. Soc.*, 1996. - 20(3).

Martin V.I. Karstovyye basseyny Zapadno-Ural'skoy vneshney zony skladchatosti // *Karst Bashkortostana*. – Ufa, 2002. – S. 109-118.

Onac B.P., Forti P. Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview // *International Journal of Speleology*. - 2011. – 40. – P. 79-98.

Onac B.P., Ghargari L., Gàl A. Crystallographical studies on gypsum crystals in Ponoras Cave [Pădurea Craiului Mountains, Romania] // *Theoretical and Applied Karstology*. – 1995. – 8. – P. 63-67.

Onac B.P., Hess J.W., White W.B. The relationship between the mineral composition of speleothems and mineralization of breccia pipes: evidence from Corkscrew Cave, Arizona, USA // *The Canadian Mineralogist*. – 2007. – 45(5). – P. 1177-1188.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations (руководство пользователя). http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc [посещен 23.12.13]

Potapov S.S., Parshina N.V., Chervyatsova O.Ya., Kuzmina L.Yu. K mineralogii peshchery Kinderlinskaya (Bashkortostan) // *Mineralogiya tehnogeneza-2013*. - Miass: IMin UrO RAN, 2013. S. 106-119.

Potapov S.S., Parshina N.V., Sadykov S.A. Rezultaty desyatiletnego izucheniya sovremennogo mineraloobrazovaniya v Kungurskoy ledyanoy peshchere // *Mineralogiya tehnogeneza-2014*. – Miass: IMin UrO RAN, 2014. – S. 93-113.

Rubbo M., Massaro F. R., Aquilano D., Vanzetti W. Morphology of gypsum: a case study // *Cryst. Res. Technol.* – 2011. – 46(8). – P.

779 – 783

Shafranovskiy I.I., Sal'dau E.P. Chechevitseobraznyye kristally gipsa iz Kryma // Kristallografiya: Tr. Fedorovskoy nauchnoy sessii 1951 g. – M.-L.: Ugletehizdat, 1952. – S. 177-188.

Smirnov A.I., Sokolov Yu.V. Karst i speleologiya // R.F. Abdrahmanov (red.). Karst Bashkortostana. Ufa: RA «Informreklama», 2002. – 316 s.

Sokolov Yu.V. Perechen' peshcher respubliky Bashkortostan // Peshchery Povolzh'ya, Urala i Priural'ya. Statisticheskyy spravochnik. – Naberezhnyye Chelny: NGPI, 2010. – 71 s.

Swezey C.S., Piatak, N.M., Chiehowsky, L.A., Hadden R., Hackley P.C., Doolan C.A., Aleman Gonzalez W.B., Bingham P.A., Hoke R.B. A guide to the geology of the Sinnott-Thorn Mountain cave system, Pendleton County, West Virginia // The Potomac Caver. - 2004. - 47. – P. 3-14.

Temovski M., Audra P., Mihevc A., Spangenberg J.E., Polyak V., McIntosh W., Bigot J.Y. Hypogenic origin of Provalata Cave, Republic of Macedonia: a distinct case of successive thermal carbonic and sulfuric acid speleogenesis // International Journal of Speleology. – 2013. - 42(3). – P. 235-246.

Tisato N., Sauro F., Bernasconi S.M., Bruijn R.H., De Waele

J. Hypogenic contribution to speleogenesis in a predominant epigenic karst system: A case study from the Venetian Alps, Italy. // Geomorphology. – 2012. – 151. – P.156-163.

Vahrushev G.V. Ledyanyye peshchery v karbonatnykh porodakh Bashkirii // Peshchery. – Perm': Permskiy un-t, - 1972. - Vyp. 12-13. - S. 112.

Verbitskaya N.P. Antropogennyye otlozheniya zapadnoy i tsentralnoy chasti Yuzhnogo Urala // Antropogen Yuzhnogo Urala. M.: Nauka, 1965. - S. 55-96.

White W.B. Speleothem microstructure/speleothem ontogeny: a review of Western contributions.// International Journal of Speleology. - 2012. - 41(2). – P. 329-358.

Wright C.W. The Mammoth Cave, Kentucky. - Vincennes (Indiana), Harvey, 1858. – 68 p.