

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ СУЛЬФАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАРСТОВЫХ ПЕЩЕР УРАЛА

О. Я. Червяцова, С. С. Потапов, С. А. Садыков

Предметом изучения является изотопный состав серы сульфатных отложений (минералов) пещер. Целью исследования является построение модели минерало- и спелеогенеза на основе изучения изотопии серы первичных и вторичных минеральных отложений. Отбор образцов и проб сульфатных минеральных образований для исследования проводился в Кунгурской и Киндерлинской пещерах. Минералогические и изотопные исследования выполнены в Институте минералогии УрО РАН (город Миасс). Диагностика минералов выполнена на дифрактометре DRON-2.0,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Определение изотопного состава серы проведено на масс-спектрометре Delta<sup>Plus</sup> Advantage производства фирмы Thermo Finigan, сопряженном с элементным анализатором EA Flash 1112 и интерфейсом ConFlo III. Погрешность анализа равна 0,27 ‰ CDT. Изучен изотопный состав серы вторичных сульфатных минералов, образующихся в двух пещерах Урала – Кунгурской сульфатного карста и Киндерлинской карбонатного карста. Первичные хемогенно-осадочные породы (гипс и ангидрит) в Кунгурской пещере имеют изотопный состав  $\delta^{34}\text{S}$  от +10,09 ‰ до +12,32 ‰ CDT, что соответствует типичному составу для нижнепермских морских эвапоритов. У новообразованных сульфатных минералов (гипса, мирабилита) не установлено достоверного изменения изотопного состава серы по сравнению с сульфатами коренных пород, что свидетельствует об их образовании в процессе растворения и переотложения первичной осадочной толши. В Киндерлинской пещере новообразованные сульфатные минералы характеризуются более легким изотопным составом серы  $\delta^{34}\text{S}$ , варьирующим от –23,51 до –15,288 ‰ CDT. Подобный более легкий изотопный состав серы характерен для минеральных образований, являющихся продуктами бактериальной сульфатредукции. Предполагается формирование вторичного гипса из соединений органически связанной серы битумного вещества вмещающих известняков, которая может окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий.

**Ключевые слова:** изотопы серы; сульфаты; вторичные минеральные образования; пещеры карбонатного и сульфатного карста; сульфатредукция; сернокислотный спелеогенез; генезис минералов.

## Введение в проблематику

Занимаясь изучением минералогии спелеологических объектов [1–6], рано или поздно приходишь к необходимости решения генетических задач как в части минерало- и кристаллогенеза, так и в части спелеогенеза. Решение этих задач возможно с применением методов изотопной геохимии [7–9], которые использовались для двух объектов (пещер) – Кунгурской сульфатного карста и Киндерлинской карбонатного карста. Изучение спелеогенеза важно не только в фундаментальном смысле, но и в прикладном, поскольку со спелеогенезом нередко сопряжено формирование минеральных месторождений [10].

Как известно, есть несколько агентов спелеогенеза, одним из которых является серная кислота. Роль серной кислоты, образующейся за счет окисления сероводорода и сульфидных минералов, в растворении карбонатных пород хорошо известна [11, 12]. Впервые модель сернокислотного спелеогенеза была предложена С. Эгемейром в 1981 г. [13] для объяснения генезиса и эволюции пещеры Нижний Кейн в штате Вайоминг, США. В настоящее время для ряда крупных пещерных систем доказано преимущественно сернокислотное происхождение: это пещера Вилла Луз в Мексике [14] и пещеры Гваделупских гор в штате Нью-Мексико, США [15], пещерная система Фразасси в Италии [16], пещера Краусхелле в Австрии [17], пещеры долины Черна в Румынии [18]. Под сернокислотным спелеогенезом (SAS – *sulfuric acid speleogenesis*) обычно понимают формирование полостей при массивном растворении карбонатных пород серной кислотой, образующейся при окислении сульфидных вод в зоне аэрации. Причиной появления  $\text{H}_2\text{S}$  обычно являются процессы бактериальной сульфатредукции, анаэробно протекающие в нижней гидродинамической зоне при наличии в разрезе морских эвапоритов (гипса, ангидрита) и углеводородов [10]. В пещерах, имеющих преимущественно эпигенное происхождение (формирующихся при растворении метеорными водами с угольной кислотой биогенного происхождения), элементы сернокислотной коррозии могут присутствовать при окислении зерен сульфидов (главным образом пирита), содержащихся во вмещающих породах, но этому процессу обычно отводят второстепенную роль в спелеогенезе [18, 19]. Однако в некоторых случаях предполагается значительная роль этого фактора (иногда называемого пирит-эффектом) в генезисе полостей и их дальнейшей эволюции [20]. Основным продуктом сернокислотного растворения и переотложения известняка является гипс –  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому в полостях карбонатного карста наличие гипса можно рассматривать в качестве потенциального индикатора про-

цесса сернокислотного спелеогенеза.

Сульфатные минералы в пещерах карбонатного карста имеют один из четырех возможных источников: окисление сульфидов и сульфидных вод, переотложение из морских эвапоритов в области питания, разложение гуано летучих мышей, миграция глубинных газов при поствулканической активности [21]. Достоверно определить источник гипса в некоторых случаях бывает проблематично. При диагностике сернокислотной коррозии необходимо исключить возможность переотложения гипса из морских сульфатов в разрезе вмещающих пород (которые не всегда могут быть отображены на имеющихся в распоряжении исследователя геологических картах и разрезах, особенно в районах со сложным тектоническим строением).

Одним из наиболее информативных методов для установления источника сульфатов является изучение изотопного состава серы [18, 19, 22]. Сера имеет девять изотопов, четыре из которых являются стабильными ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ). Они отличаются друг от друга числом нейтронов в ядре, которое соответственно определяет их массу, вызывая тонкие различия в физическом и химическом поведении. Большинство стабильных изотопов в соединениях серы представлены  $^{32}\text{S}$  (95 %) и  $^{34}\text{S}$  (4,22 %), два других изотопа менее распространены и редко используются в анализе [23]. Изотопный состав образца приводится в единице  $\delta^{34}\text{S}$  и выражается как соотношение  $^{34}\text{S}$  и  $^{32}\text{S}$  в ‰, нормированное на универсальный стандарт (троилит из железного метеорита каньона Дьябло, Canon Diablo Troilite: CDT).

Средний изотопный состав для различных серосодержащих минеральных образований представлен на рис. 1 [24]. В целом средние значения  $\delta^{34}\text{S}$  изменяются в широких пределах: от  $\delta^{34}\text{S}$  –50 до +35 ‰. Сера магматического, вулканического и гидротермального происхождения обычно незначительно утяжелена относительно CDT (то есть близка к сере метеоритов). Остаточные нередуцированные сульфаты в океанических водах и, как следствие, формировавшиеся из них эвапориты имеют более тяжелый изотопный состав серы, который в геологической истории Земли значительно варьировал в широких диапазонах с максимумом  $\delta^{34}\text{S}$  +30...+35 ‰ в кембрии и ордовике и минимумом  $\delta^{34}\text{S}$  +9...+13 ‰ в пермское время. Изотопный состав серы современных морских сульфатов составляет  $\delta^{34}\text{S}$  +21,0 ± 0,2 ‰ [22]. Наиболее значительным фактором, ответственным за фракционирование стабильных изотопов серы, является бактериальная сульфатредукция, имеющая отрицательный «сдвиг» около  $\delta^{34}\text{S}$  –30 ‰ для получаемого сероводорода. Физическая суть этого явления заключается в том, что легкий изотоп  $^{32}\text{S}$  имеет менее прочные химические связи в сульфате, чем тяжелый изотоп  $^{34}\text{S}$ , поэтому такие связи разрушаются в первую очередь (при этом резервуар остаточного сульфата обогащается тяжелым изотопом). Изотопный состав сульфидов и серы, образованных при процессах биологической редукции, широко варьируется, в среднем составляя  $\delta^{34}\text{S}$  –12 ‰ [24].

Рассмотрим особенности изотопного состава серы в первичных осадочных сульфатах (гипсе и ангидрите) и во вторичных спелеотемах (новообразованных минеральных сульфатных минералах) на примере двух пещер – Кунгурской и Киндерлинской.

## Методы исследований

Сбор образцов и проб сульфатных минеральных образований проводился в рамках экспедиционных работ в 2008, 2012–2013 гг. в Кунгурской и Киндерлинской пещерах. Минералогические и изотопные исследования выполнены в Институте минералогии УрО РАН (город Миасс). Диагностика минералов выполнена на дифрактометре DRON-2.0,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение (оператор Е. Д. Зенович). Определение изотопного состава серы проведено на масс-спектрометре Delta<sup>Plus</sup> Advantage производства фирмы Thermo Finigan, сопряженном с элементным анализатором EA Flash 1112 и интерфейсом ConFlo III (аналитик С. А. Садыков). Погрешность анализа равна 0,27 ‰ CDT. Результаты исследований включают 19 анализов изотопного состава серы сульфатных минералов из пещер.

## Кунгурская пещера: переотложение из морских эвапоритов

Кунгурская пещера (Пермский край, г. Кунгур) расположена в Среднем Предуралье. Основная часть полостей заложена в ледянопещерской пачке иренского горизонта кунгурского яруса нижней перми ( $^{\text{tr}}\text{P}_{\text{JK}}^{\text{ir}}$ ). В её составе преобладают ангидриты, менее распространены гипсы [25].

Это одна из крупных карстовых пещер европейской части России, заложённая в гипсах и ангидритах, которая располагается на контакте нижнего (филипповского) горизонта кунгурского яруса, сложенного

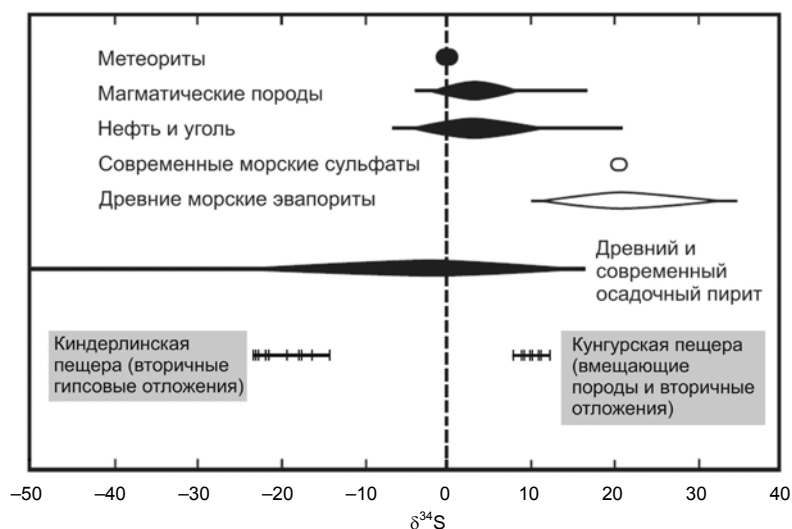


Рисунок 1. Вариации  $\delta^{34}\text{S}$  для различных минеральных образований по R. R. Seal [24] и данные авторских исследований изотопного состава серы сульфатных минералов Кунгурской и Киндерлинской пещер.

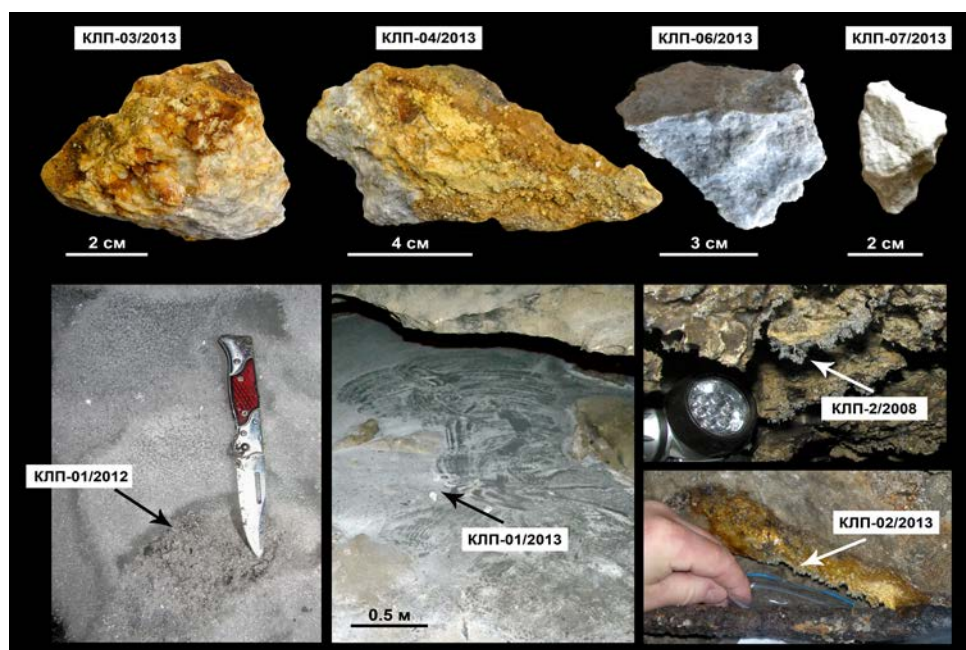


Рисунок 2. Первичные эвапориты – гипсовые и гипс-ангидритовые породы (верхний ряд) и вторичные сульфатные минеральные образования (криогенная гипсовая мука, мирабилит-гипсовый «пух» и современные кристаллы гипса) Кунгурской пещеры (нижний ряд).

Таблица 1. Изотопный состав серы в образцах сульфатов из Кунгурской пещеры.

Номер пробы	Год отбора	Местонахождение	Описание, минеральный состав	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰ CDT
Вмещающие горные породы $^{34}\text{P}_{\text{гипс}}$ / $^{34}\text{P}_{\text{ангидрит}}$ (гипсы и ангидриты)				
КЛП-2/2012	2012	Грот Бриллиантовый	Гипс	+10,09
КЛП-03/2013	2013	Грот Колизей	Гипс	+11,87
КЛП-04/2013	2013	Грот Колизей	Гипс	+12,26
КЛП-06/2013	2013	Грот Колизей	Гипс и ангидритовая порода	+11,37
КЛП-07/2013	2013	Грот Колизей	Белая гипсовая оторочка вокруг блока гипс-ангидритовой породы	+12,32
Вторичные сульфатные отложения				
КЛП-1/2012	2012	Грот Бриллиантовый	Чёрная криогенная мука (загрязнение сажей?)	+9,40 +9,57
КЛП-01/2013	2013	Грот Крестовый	Белая криогенная мука	+10,32
КЛП-2/2008 (ПОЛ-2)	2008	Грот Полярный	Белые игольчатые пушистые образования мирабилита с примесью гипса на кровле грота	+8,62
КЛП-02/2013	2013	Грот Колизей	Новообразованные современные кристаллы гипса на подпорной стене	+10,97

Примечание: при измерениях был использован стандарт NBS-123. Ошибка измерений в серии равна 0,27 ‰ CDT.



известняками и доломитами, и верхнего (иренского) горизонта, сложенного в основном гипсами и ангидритами. Закарстованность сульфатных пород резко возрастает на границе с карбонатными толщами. Усиление закарстованности объясняется поступлением слабоминерализованных гидрокарбонатно-кальциевых вод из карбонатных толщ в легкорастворимые сульфатные породы. В результате деятельности метеорных вод происходит растворение осадочных пород (известняков, доломитов и гипс-ангидритовых пород эвапоритовой толщи) и их переотложение с образованием новообразованных сульфатных минералов – гипса, мирабилита, блёдита, ярозита.

Типичные изученные авторами образцы первичных осадочных эвапоритов и новообразованных сульфатных минералов в Кунгурской пещере показаны на рис. 2.

Изотопный состав серы сульфатов (гипса, ангидрита, мирабилита) Кунгурской пещеры представлен в табл. 1. Изотопный состав серы сульфатов Кунгурской пещеры вынесен и на рис. 1.

Вмещающие породы (гипс и ангидрит), отобранные в гротах Бриллиантовый и Колизей, имеют изотопный состав  $\delta^{34}\text{S}$  от +10,09 ‰ до +12,32 ‰, что соответствует типичному для нижнепермских морских эвапоритов составу [26]. Не установлено достоверного изменения изотопного состава серы между сульфатами коренных пород и вторичными отложениями, образованными за счет вымораживания растворов (тонкозернистая криогенная «мука» в гротах Бриллиантовый и Колизей) и относительно равновесной кристаллизации из инфильтрационных вод (кристаллы гипса из грота Колизей). Это согласуется с данными о незначительном фракционировании изотопов серы при кристаллизации из водных растворов [22]. Более легкий состав ( $\delta^{34}\text{S} + 8,62$  ‰) отмечался для игольчатых кристаллов мирабилита и гипса из грота Бриллиантовый.

Обогащение легким изотопом серы в мирабилите относительно гипса также отмечалось и для канадской пещеры Кастлегард [19]. Можно

предположить, что это явление связано с особенностью кристаллизации этих агрегатов из капиллярных растворов, где создаются анаэробные условия, благоприятствующие развитию сульфатредуцирующих бактерий.

**Киндерлинская пещера: предполагаемая сернокислотная коррозия**

Пещера Киндерлинская (Республика Башкортостан, Гафурийский район) расположена в пределах Западно-Уральской внешней зоны складчатости, заложена в западном крыле Ташастинской синклинали, в известняках фаменского яруса верхнего девона ( $D_3\text{fm}$ ) [27], который в районе пещеры представлен слоистыми битуминозными серыми и темно-серыми известняками с кремнистыми прослойками.

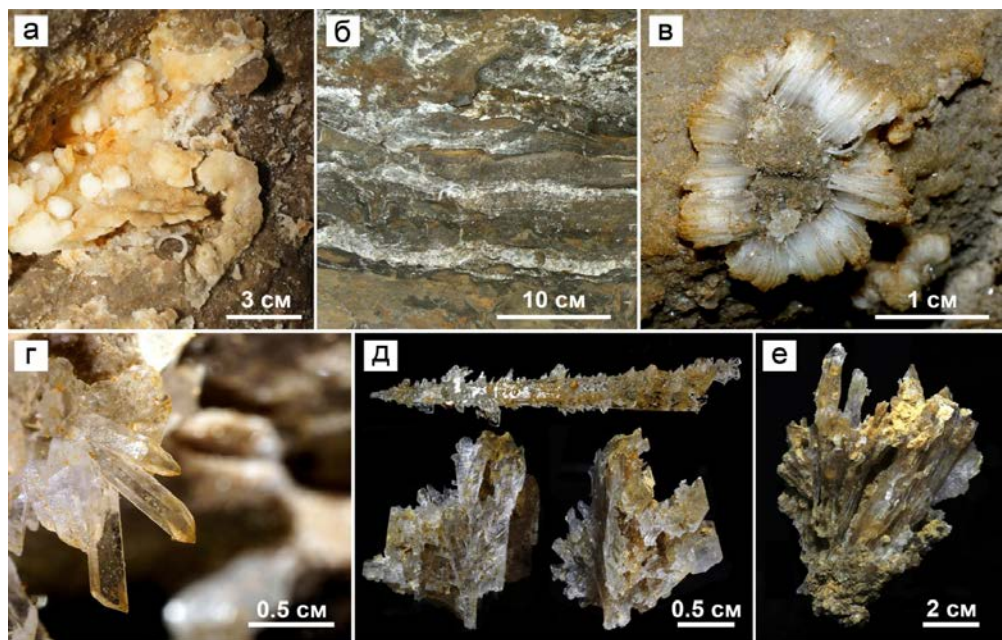
Для Киндерлинской пещеры характерно аномально широкое, по сравнению с другими известными карбонатными пещерами Урала, распространение гипсовых отложений, хотя в стратиграфическом разрезе вмещающих и перекрывающих пород отложения сульфатов неизвестны. Наиболее гипсоносные участки приурочены к сухим, интенсивно проветриваемым полостям. Типичные формы гипса в Киндерлинской пещере показаны на рис. 3. Это кристаллически-зернистые корочки на стенах (мощностью до нескольких сантиметров), гипсовый наполнитель трещин, волокнистые кристаллические агрегаты («каменные цветы» или антолиты), таблитчатые и удлинённо-призматические кристаллы (выросшие предположительно в субкальвных условиях), различные морфологически сложные кристаллические агрегаты внутри суглинков. Особенностью большинства отложений (коры, антолиты, агрегаты в глинах) является их формирование из капиллярных вод на испарительном барьере.

Изотопный состав серы в образцах гипса, отобранных в 2012–2013 гг., представлен в табл. 2 и на рис. 1. Они характеризуются более легким изотопным составом серы, являющимся обычным для серы, прошедшей через бактериальную сульфатредукцию (средний отрицательный «сдвиг» около  $\delta^{34}\text{S} - 30$  ‰).

**Таблица 2. Изотопный состав серы в образцах вторичного гипса из Киндерлинской пещеры.**

Номер пробы	Год отбора	Описание, минеральный состав	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰ CDT
K-2/2012	2012	Антолиты гипса	-22,31
K-3/2012	2012	Гипсовая кора	-23,25
K-4/2012	2012	Антолиты гипса	-23,03
K-5/2012	2012	Гипс – наполнитель трещин	-23,51
K-13/2012	2012	Коричневые корочки гипса	-22,22
K-21/2012	2012	Корочки гипса	-19,64
K-22/2012	2012	Белые гипсовые наросты	-17,28
K-5/2013	2013	Корки гипса	-13,85
K-7/2013	2013	Гипс	-16,49
K-8/2013	2013	Антолиты гипса	-15,288

Примечание: При измерениях был использован стандарт NBS-123. Ошибка измерений в серии равна 0,27 ‰ CDT.



**Рисунок 3. Различные типы вторичных гипсовых отложений Киндерлинской пещеры. а – мелкозернистые гипсовые корочки; б – прослой по трещинам; в – волокнистые агрегаты «каменные цветы» (антолиты); г – удлинённо-призматические кристаллы; д – поликристаллические агрегаты, растущие у приповерхностном слое; е – крупнокристаллические сростки внутри суглинков.**

Таблица 3. Изотопный состав серы вторичных сульфатов из различных пещер карбонатного карста (по литературным данным).

Объект	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰ CDT	Заложение полостей	Предполагаемый авторами источник сульфатов	Ссылка
Пещера Ogof у Daren Cilau, Южный Уэльс, Великобритания				
Кристаллы гипса	-30,3 -31,6 -33,3	Каменноугольные известняки	Окисление диагенетического пирита	Bottrell, 1991 [28]
Гипсовые коры	-26,3			
Пещера Brujas Cave, Аргентина				
Гипсовые пузыри	+5,4 +5,8	Юрские известняки	Окисление пирита в юрских известняках и перетолжение из вышележащих эвапоритов юры-триаса. Морские эвапориты в разрезе $\delta^{34}\text{S} + 16,6$ ‰ CDT	Sancho e.a., 2004 [29]
Гипсовые коры	+9,7 +9,6			
Пещера Corkscrew, Аризона, США				
Гипсовые коры замещения	-8,1 -8,7	Карбонатные брекчии обрушения, нижнекаменноугольные породы	Окисление глубинных теплых сульфидных вод (SAS)	Onac e.a., 2007 [30]
Гипсовые цветы (антолиты)	-10,2			
Баритовые коры	-9,3 -9,0			
Cerna Valley, Румыния (8 пещер)				
Гипс (коры, антолиты), тamarугит- $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (антолиты), алунит и алюминит (агрегаты)	Первая группа ср. -25	Мергелистый известняк нижнего мела	Активные гидротермальные SAS-пещеры с выходом пара, обогащенного $\text{H}_2\text{S}$ . Предполагаемый источник $\text{H}_2\text{S}$ – эвапориты ниже (бактериальная редукция сероводорода с метаном в качестве донора электронов). Для объяснения тяжелого состава серы в одной из групп предполагается сульфатредукция при избытке доноров электронов (метана) и дефиците сульфат-ионов в растворе	Onac e.a., 2011 [18]
	Вторая группа ср. +17			
	Третья группа ср. -7			
Пещера Kraushöhle, Австрия				
Гипс (кристаллы, коры)	От -15,8 до -23,1	Известняки нижней юры	Окисление сульфидных вод (SAS). Источник сероводорода – расположенные ниже в разрезе гипсоносные породы верхнепермского возраста	Puchelt и Blum (1989), цитата по Plan e.a., 2012 [17]
Пещера Provalata, Македония				
Гипс	-2,1 -2,2	Кембрийские мраморы	Окисление сульфидных вод (SAS). Источник сероводорода – угольные месторождения, где известны включения пирита, органической серы, гипса	Temovski e.a., 2013 [31]
Пещера Castleguard, Канада				
Гипс (коры, антолиты)	От +14,2 до +22,6	Среднекембрийские известняки	Окисление пирита во вмещающих породах ( $\delta^{34}\text{S} + 15,5$ ‰) и перетолжение из эвапоритов (ангидрит, $\delta^{34}\text{S} + 15,5$ ‰)	Yonge, Krouse, 1987 [19]
Мирабилит	+7,8			
Пещерная система Buso della Rana-Pisatela, Италия				
Гипс (антолиты, коры)	От -29,5 до -33,2	На контакте между эоценовыми базальтами и эоцен-олигоценными мергелями и калькарентитами	Окисление диагенетического пирита из вмещающих пород	Tisato e.a., 2012 [20]
Пещерная система Frassassi, Италия				
Мелкозернистый гипс	От -7,82 до -24,24	Известняки юрского возраста	Активная в настоящее время SAS-пещера, окисление сульфидных вод. Источник сероводорода – расположенные ниже в разрезе эвапориты верхнего триаса	Galdenzi, Maruoka, 2003 [16]
Кристаллы гипса	От -7,53 до -22,52			

### Обсуждение результатов и литературный обзор

Сравнение полученных результатов с литературными данными по изотопии серы во вторичном гипсе различных пещер карбонатного карста (табл. 3) показывает, что гипс Киндерлинской пещеры довольно близок к гипсу как «классических» полостей сернокислотного спелеогенеза: Краусхёлле в Австрийских Альпах (согласно Puchelt и Blum (1989) – цитата по [17]), пещеры долины Черна в Румынии [18], Фразасси в Центральной Италии [16], так и к гипсу, полученному путем окисления сульфидов во вмещающих породах для пещер, имеющих преимущественно эпигенное происхождение – таких, как Кастлегард в Канаде [19] и Бузу дела Рана-Писатела в Италии [20]. Тем самым можно исключить отложение гипса в Киндерлинской пещере с прямым участием сульфатов мор-

ского происхождения, имеющих более тяжелый изотопный состав серы.

Киндерлинская пещера заложена в органогенных битуминозных известняках. Такие известняки обладают повышенным содержанием серы. Наличие серы в сульфидной форме во вмещающих породах напрямую не подтверждено, но широкое развитие ожелезнения и находки гётита в пещере [5] указывают на возможность существования диагенетического пирита в виде включений в осадочной толще. Однако наиболее вероятным источником является органически связанная сера, содержащаяся в битумном веществе, которая может окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий. Сам процесс бактериального окисления серы вызывает незначительное фракционирование изотопов серы [24], поэтому состав образуемого гип-

са наследует состав исходного вещества. Однако органически связанная сера в битумах, как правило, является восстановленной (т. е. прошедшей через сульфатредукцию на этапе диагенеза), поэтому для неё тоже характерен более легкий изотопный состав [32], что может объяснить формирование гипса с более легким изотопным составом серы.

Можно предположить, что сернокислотная коррозия играла определенную роль в генезисе полостей Киндерлинской пещеры. Ранее отмечалось [33], что имеющийся набор характерных морфологических элементов (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 поверхностных питающих карстовых форм даёт основание предположить заложение полостей по модели гипогенного (артезианского) спелеогенеза в условиях восходящего водообмена по модели А. Б. Климчука [12]. При появлении в системе кислорода или кислородных вод началась деятельность сероокисляющих бактерий, которая могла способствовать поддержанию растворяющей способности воды в закрытых от прямого притока экзогенной почвенной углекислоты условиях.

**Заключение**

На примере пещер сульфатного (Кунгурская, Пермский край) и карбонатного карста (Киндерлинская, Башкортостан) показаны особенности формирования изотопного состава серы во вторичных сульфатных отложениях.

В первом случае (Кунгурская пещера) вмещающие породы (гипс и ангидрит) имели изотопный состав  $\delta^{34}\text{S}$  от +10,09 ‰ до +12,32 ‰, что типично для нижнепермских морских эвапоритов. В системе [вмещающие породы => инфильтрационные воды => вторичные сульфатные отложения] какого-либо заметного изменения изотопного состава не наблюдалось, что согласуется с литературными данными о незначительном фракционировании при кристаллизации из водных растворов [22]. Немного более легкий состав ( $\delta^{34}\text{S}$  +8,62 ‰) отмечался для мирабилита из грота Бриллиантовый, что может быть связано с частичной сульфатредукцией в капиллярных растворах.

Во втором случае (Киндерлинская пещера) отмечался более легкий изотопный состав серы во вторичных гипсовых отложениях ( $\delta^{34}\text{S}$  от -23,25 ‰ до -13,85 ‰). Такой состав характерен для бактериально восстановленных соединений серы и позволяет исключить отложение гипса с прямым участием сульфатов морского происхождения (тяжелых по изотопному составу). Наиболее вероятным источником является органически связанная сера, содержащаяся в битумном веществе во вмещающих породах, которая может окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий. Ранее отмечалось [33], что Киндерлинская пещера имеет набор морфологических элементов, характерных для гипогенного (артезианского) спелеогенеза по модели А. Б. Климчука [12]. На этом этапе сернокислотная коррозия могла играть определенную роль в формировании полостей, поддерживая растворяющую способность воды в закрытых от прямого притока экзогенной почвенной углекислоты условиях.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Потапов С. С., Паршина Н. В., Потапов Д. С., Кадебская О. И., Сивинских П. Н. Спелеоминералогия (на примере Кунгурской ледяной пещеры) // Теория, история, философия и практика минералогии: материалы IV Междунар. минералогич. семинара. (17–20 мая 2006 г.). Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 71–74.
2. Максимович Н. Г., Потапов С. С., Мещерякова О. Ю. Натечные техногенные минеральные образования // Пещеры: сб. науч. тр. Пермь: ПГУ, 2010. Вып. 33. С. 72–81.
3. Потапов С. С. Спелеокриоминералогенез (введение в проблематику, минералогия, кристалломорфология, условия кристаллогенеза на примере уральских пещер карбонатного и сульфатного карста) // Минералогические перспективы: материалы симпозиума. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 256–260.
4. Потапов С. С., Паршина Н. В., Червяцова О. Я. К минералогии пещеры Шульган-Таш (Башкортостан) // Минералогия техногенеза-2013. Миасс: Ин-т минералогии УрО РАН, 2013. С. 91–105.
5. Потапов С. С., Паршина Н. В., Червяцова О. Я., Кузьмина Л. Ю. К минералогии пещеры Киндерлинская (Башкортостан) // Минералогия техногенеза-2013. Миасс: Ин-т минералогии УрО РАН, 2013. С. 106–119.
6. Потапов С. С., Паршина Н. В., Садыков С. А. Современное минерало-

- образование в Кунгурской ледяной пещере // Комплексное использование и охрана подземного пространства: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Пермь: Горный ин-т УрО РАН, 2014. С. 81–91.
7. Садыков С. А., Потапов С. С. Изотопный состав углерода в карбонатных спелеотемах // Литосфера. 2011. № 5. С. 102–110.
8. Белогуб Е. В., Матур Р., Садыков С. А., Новосёлов К. А. Первые данные об изотопном составе меди и серы в минералах из руд Удоканского месторождения медистых песчаников (Забайкалье) // Металлогения древних и современных океанов. 2015. С. 39–42.
9. Целуйко А. С., Масленников В. В., Аюпова Н. Р., Садыков С. А. Изотопный состав серы сульфидов продуктов разрушения палеокурильщико Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) // Минералогия. 2015. № 4. С. 103–111.
10. Климчук А. Б. Роль спелеогенеза в формировании серных месторождений Предкарпатья. Симферополь: ДИАИПИ, 2007. 64 с.
11. 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. pp. 2373–2386.
12. Климчук А. Б. Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста. Симферополь: ДИАИПИ, 2013. 180 с.
13. Egemeier S. J. Cavern development by thermal waters // NSS Bulletin. 1981. № 43. P. 31–51.
14. Hose L. D., Pisarowicz J. A. Cueva de Villa Luz, Tabasco, Mexico: reconnaissance study of an active sulfur spring cave and ecosystem // Journal of Cave and Karst Studies. 1999. № 61. pp. 13–21.
15. Hose L. D., Palmer A. N., Palmer M. V., Northup D. E., Boston P. J., DuChene H. R. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment // Chemical Geology. 2000. T. 169. № 3. pp. 399–423.
16. Galdenzi S., Maruoka T. Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy // Journal of Cave and Karst Studies. 2003. T. 65. № 2. С. 111–125.
17. Plan L., Tschegg C., De Waele J., Spötl C. Corrosion morphology and cave wall alteration in an Alpine sulfuric acid cave (Kraushöhle, Austria) // Geomorphology. 2012. Vol. 169. pp. 45–54.
18. Onac B. P., Wynn J. G., Sumrall J. B. Tracing the sources of cave sulfates: a unique case from Cerna Valley, Romania // Chemical Geology. 2011. Vol. 288, № 3. pp. 105–114.
19. Yonge C. J., Krouse H. R. The origin of sulphates in Castleguard cave, Columbia icefields, Canada // Chemical Geology: Isotope Geoscience section. 1987. Vol. 65, № 3. pp. 427–433.
20. 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. Vol. 151. pp. 156–163.
21. Hill C. A., Forti P. Cave minerals of the world (2nd ed.). National Speleological Society, Huntsville Alabama, 1997. 463 p.
22. Holser W. T., Kaplan I. R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates // Chemical Geology. 1966. Vol. 1. pp. 93–135.
23. Eckardt F. The origin of sulphates: an example of sulphur isotopic applications // Progress in physical geography. 2001. Vol. 25, № 4. pp. 512–519.
24. Seal R. R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // Reviews in mineralogy and geochemistry. 2006. Vol. 61, № 1. pp. 633–677.
25. Кунгурская ледяная пещера: опыт режимных наблюдений / под ред. В. Н. Дублянского. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 375 с.
26. Scholle P. A. Carbon and sulfur isotope stratigraphy of the Permian and adjacent intervals // The Permian of Northern Pangea. Springer Berlin Heidelberg, 1995. pp. 133–149.
27. Гидрогеология СССР. Т. XV. Башкирская АССР. М.: Недра, 1972. 344 с.
28. Bottrell S. H. Sulphur isotope evidence for the origin of cave evaporites in Ogof y Daren Cilau, South Wales // Mineralogical Magazine. 1991. Vol. 55, № 2. P. 209–210.
29. Sancho C., Peña J. L., Mikkan R., Osácar C., Quinif Y. Morphological and speleochemic development in Brujas Cave (Southern Andean range, Argentina): palaeoenvironmental significance // Geomorphology. 2004. Vol. 57, № 3. pp. 367–384.
30. 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. Vol. 45, № 5. С. 1177–1188.
31. 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. Vol. 42, № 3. pp. 235–246.
32. Dinur D., Spiro B., Aizenshtat Z. The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks // Chemical Geology. 1981. Vol. 31. pp. 37–51.
33. Червяцова О. Я., Потапов С. С. Гипсовые отложения Киндерлинской пещеры (Южный Урал) как возможный признак сернокислотного спелеогенеза // Спелеология и карстология. 2014. № 13. С. 17–30.

**Ольга Яковлевна Червяцова,**  
инженер-исследователь  
kittary@ya.ru  
Государственный заповедник «Шульган-Таш»  
Россия, Республика Башкортостан, дер. Иргизлы

**Сергей Сергеевич Потапов,**  
кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник spot@ilmeny.ac.ru  
**Сергей Ахматович Садыков,**  
кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник sadykov@mineralogy.ru  
Институт минералогии УрО РАН  
Россия, Челябинская область, Миасс