

УДК 54.027 : 546.22 : 549.76 : 551.44

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ВТОРИЧНЫХ СУЛЬФАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАРСТОВЫХ ОБЪЕКТОВ (НА ПРИМЕРЕ КУНГУРСКОЙ И КИНДЕРЛИНСКОЙ ПЕЩЕР)

© 2015 О.Я. Червяцова¹, С.С. Потапов², С.А. Садыков²

¹ ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш»

² Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская область

Статья поступила в редакцию 09.03.2016

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

Ключевые слова: пещеры, карст, сульфаты, отложения пещер, изотопный состав серы.

ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМАТИКУ

Роль серной кислоты, образующейся за счет окисления сероводорода и сульфидных минералов, в растворении карбонатных пород хорошо известна (Forti и др., 2002; Климчук, 2013). Впервые модель сернокислотного спелеогенеза была предложена С. Эгемейром в 1981 г. для объяснения генезиса и эволюции пещеры Нижний Кейн в штате Вайоминг, США (Egemeier, 1981). В настоящее время для ряда крупных пещерных систем доказано преимущественно сернокислотное происхождение: это пещеры Гваделупский гор в штате Нью-Мексико, США (Hose и др., 2000); пещера Вилла Луз в Мексике (Hose, Pizarowicz, 1999), пещерная система Фразасси в Италии (Galdenzi, Maruoka, 2003), пещера Краусхелле в Австрии (Plan и др., 2012), пещеры долины Черна в Румынии (Onac и др., 2011). 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 H_2S обычно являются процессы бактериальной сульфатредукции, анаэробно протекающие в нижней гидродинамической зоне при наличии в разрезе морских эвапоритов (гипс, ангидрит) и углеводородов (Forti и др., 2002). В пещерах, имеющих преимущественно эпигенное происхождения (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 (Yonge, Krouse, 1987; Onac и др., 2011). Однако, в некоторых случаях предполагается значительная роль этого фактора (иногда называемого «пирит-эффектом») в генезисе полостей и их дальнейшей эволюции (Tisato и др., 2012). Основным продуктом сернокислотного растворения известняка является гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, поэтому в полостях карбонатного карста его рассматривают в качестве потенциального индикатора этого процесса.

Сульфатные минералы в пещерах карбонатного карста имеют один из четырёх возможных источников: окисление сульфидов и сульфидных вод, переотложение из морских эвапоритов в области питания, разложение гуано летучих мышей, миграция глубинных газов при поствулканической активности (Hill, Forti, 1997). 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 (Holser, Kaplan, 1966; Yonge, Krouse, 1987; Onac и др., 2011). Сера имеет девять изотопов, четыре из которых являются стабильными (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}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}S (95 %) и ^{34}S (4,22 %), два других изотопа менее распространены и редко используются в анализе (Eskardt, 2001). Изотопный состав образца приводится в единице $\delta^{34}S$ и выражается, как соотношение ^{34}S и

*Червяцова Ольга Яковлевна, инженер-исследователь.
E-mail: kittary@yandex.ru*

*Потапов Сергей Сергеевич, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник.
E-mail: spot@ilmeny.ac.ru*

*Садыков Сергей Ахматович, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник.
E-mail: sergey_sadykov@mail.ru*

^{32}S в ‰, нормированное на универсальный стандарт (троилит из железного метеорита каньона Дьябло, Canon Diablo Troilite: CDT).

Средний изотопный состав для различных серосодержащих минеральных образований (по Seal, 2006) приводится на рис. 1. В целом, средние значения $\delta^{34}\text{S}$ изменяется 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 утяжеленный 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 ‰ (Holser, Kaplan, 1966). 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}S имеет менее прочные химические связи в сульфате, чем тяжелый изотоп ^{34}S , поэтому эти 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 ‰ (Seal, 2006).

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 ледяной и Киндерлинской.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сбор образцов и проб сульфатных минеральных образований проводился в рамках экспеди-

ционных работ в 2008, 2012–2013 гг. в Кунгурской и Киндерлинской пещерах. Минералогические и изотопные исследования выполнены в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс). Диагностика минералов выполнена на дифрактометре ДРОН-2.0, CuK_α -излучение (оператор Е.Д.Зенович). Определение изотопного состава серы проведено на масс-спектрометре Delta^{plus} Advantage производства фирмы Thermo Finigan, сопряженном с элементным анализатором EA Flash1112 и интерфейсом ConFlo III (аналитик С.А.Садьков). Погрешность анализа равна 0.27 ‰, CDT. Результаты исследований включают 19 анализов изотопного состава серы сульфатных минералов из пещер.

КУНГУРСКАЯ ПЕЩЕРА: ПЕРЕОТЛОЖЕНИЕ ИЗ МОРСКИХ ЭВАПОРИТОВ

Пещера Кунгурская (Пермский край, г. Кунгур) расположена в Среднем Предуралье. Основная часть полостей заложена в ледянопещерской пачке иренского горизонта кунгурского яруса нижней перми ($^{ir}_{1d}$, $^{ir}_{1k}$). В ее составе преобладают ангидриты, менее распространены гипсы (Дублянский и др., 2005)

Кунгурская - одна из крупных карстовых пещер в Европейской части России, заложена в гипсах и ангидритах. Пещера располагается на контакте нижнего (филипповского) горизонта кунгурского яруса, сложенного 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 нами образцы первичных осадочных эвапоритов и новообразованных сульфатных ми-

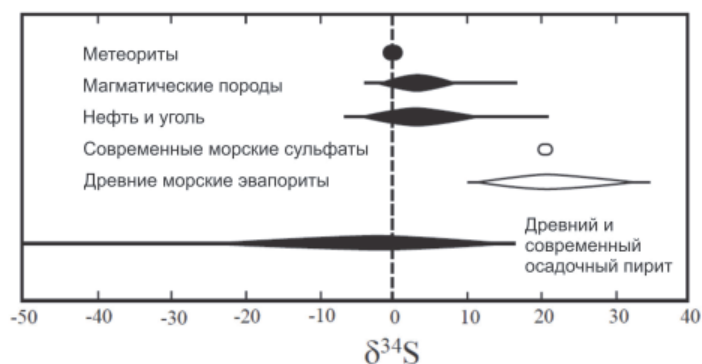


Рис. 1. Вариации $\delta^{34}\text{S}$ для различных минеральных образований (по Seal, 2006)

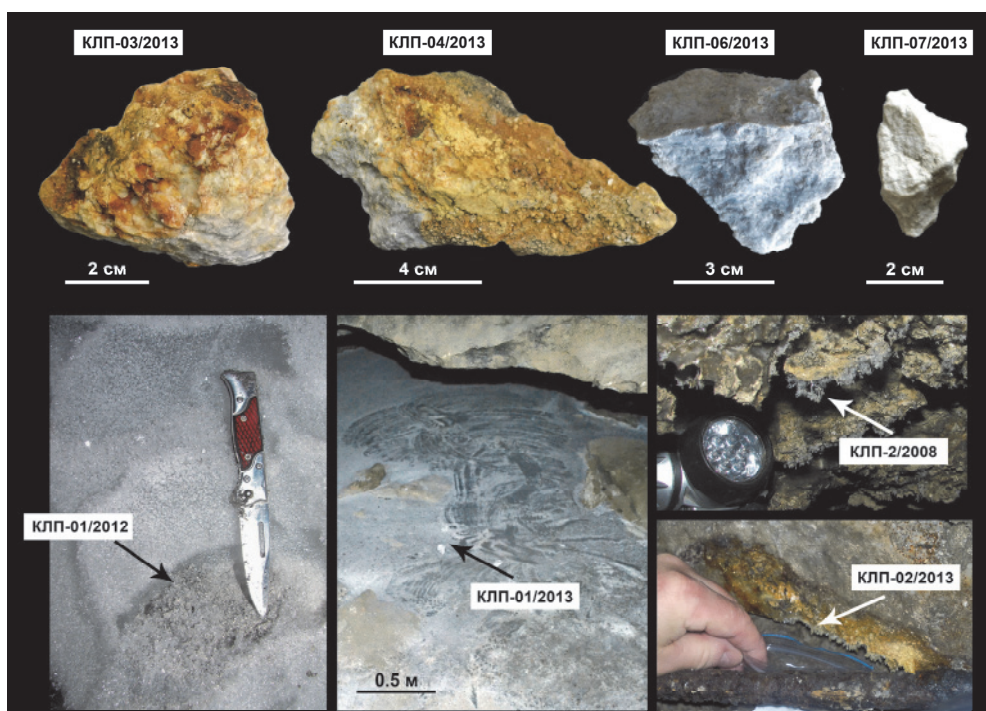


Рис. 2. Первичные эвапориты – гипсовые и гипс-ангидритовые породы (верхний ряд) и вторичные сульфатные минеральные образования (криогенная гипсовая мука, мирабилит-гипсовый «пух» и современные кристаллы гипса) Кунгурской пещеры (нижний ряд)

нералов в Кунгурской пещере показаны на рис. 2.

Изотопный состав серы сульфатов (гипс, ангидрит, мирабилит) Кунгурской пещеры представлен в табл. 1.

Вмещающие породы (гипс и ангидрит), отобранные в гротах Бриллиантовый и Колизей име-

ют изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ от +10.09 ‰ до +12.32 ‰, что соответствует типичному для нижнепермских морских эвапоритов составу (Scholle, 1995). Не установлено достоверного изменения изотопного состава серы между сульфатами коренных пород и вторичными отложениями, образованными за

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

№ п/п	№ пробы	Год отбора	Местонахождение	Описание, минеральный состав	$\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT
<i>Вмещающие горные породы $^{ir}_{126}\text{P}_{1K}^{ir}$ (гипсы и ангидриты)</i>					
1.	КЛП-2/2012	2012	Грот Бриллиантовый	Гипс	+10.09
2.	КЛП-03/2013	2013	Грот Колизей	Гипс	+11.87
3.	КЛП-04/2013	2013	Грот Колизей	Гипс	+12.26
4.	КЛП-06/2013	2013	Грот Колизей	Гипс и ангидритовая порода	+11.37
5.	КЛП-07/2013	2013	Грот Колизей	Белая гипсовая оторочка вокруг блока гипс-ангидритовой породы	+12.32
<i>Вторичные сульфатные отложения</i>					
6.	КЛП-1/2012	2012	Грот Бриллиантовый	Чёрная криогенная мука (загрязнение сажей?)	+9.40 +9.57
7.	КЛП-01/2013	2013	Грот Крестовый	Криогенная мука	+10.32
8.	КЛП-2/2008 (ПОЛ-2)	2008	Грот Полярный	Белые игольчатые пушистые образования мирабилита с примесью гипса на кровле грота	+8.62
9.	КЛП-02/2013	2013	Грот Колизей	Кристаллы гипса на опорной стене (новообразованные)	+10.97

Примечание: При измерениях был использован стандарт NBS-123. Ошибка измерений в серии равна 0.27 ‰, CDT.

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 (Holser, Kaplan, 1966). Более легкий состав ($\delta^{34}\text{S} + 8.62 \text{ ‰}$) отмечался для игольчатых кристаллов мирабилита и гипса из грота Бриллиантовый.

Обогащение лёгким изотопом серы в мирабилите относительно гипса так же отмечалось и для канадской пещеры Кастлегард (Yonge, Krouse, 1987). 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 Ташагинской синклинали, в известняках фаменского яруса верхнего девона ($D_5\text{fm}$) (Гидрогеология СССР, 1972), 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 нам карбонатными пещерами Урала, распространение гипсовых отложений, хотя в стратиграфическом разрезе вмещающих и перекрывающих пород отложения сульфатов не известны. 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 см), гипсовый заполнитель трещин, волокнистые кристаллические агрегаты («каменные цветы» или антолиты), таблитчатые и удлиненно-призматические кристаллы (выросшие предположительно в субаквальных условиях), различные 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 ряде образцов гипса, отобранных в 2012-2013 гг., представлен в табл. 2. Они характеризуются более лёгким изотопным составом серы, являющимся обычным для серы, прошедшей через бактериальную сульфатредукцию (средний отрицательный «сдвиг» около $\delta^{34}\text{S} - 30 \text{ ‰}$). Сравнение полученных результатов с литературными данными по изотопии серы во вторичном гипсе различных пещер карбонатного карста (табл. 3) показывает, что гипс

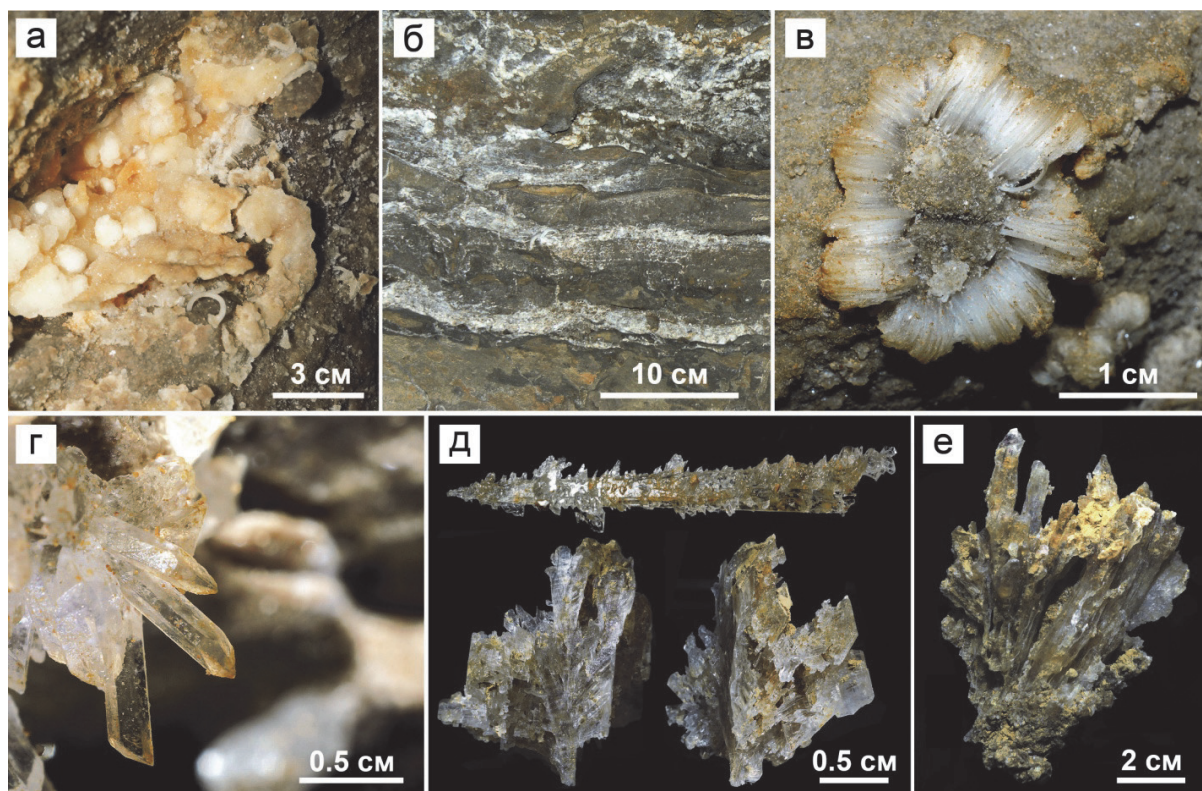


Рис. 3. Различные типы вторичных гипсовых отложений Киндерлинской пещеры: (в) мелкозернистые гипсовые корочки; (б) прослой по трещинам; (в) волокнистые агрегаты «каменные цветы» (антолиты); (г) удлиненно-призматические кристаллы; (д) поликристаллические агрегаты, растущие в приповерхностном слое и (е)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

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

№ п/п	№ пробы	Год отбора	Описание, минеральный состав	$\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT
1.	К-2/2012	2012	Антолиты гипса	-22.31
2.	К-3/2012	2012	Гипсовая кора	-23.25
3.	К-4/2012	2012	Антолиты гипса	-23.03
4.	К-5/2012	2012	Гипс – заполнитель трещин	-23.51
5.	К-13/2012	2012	Коричневые корочки гипса	-22.22
6.	К-21/2012	2012	Корочки гипса	-19.64
7.	К-22/2012	2012	Белые гипсовые наросты	-17.28
8.	К-5/2013	2013	Корки гипса	-13.85
9.	К-7/2013	2013	Гипс	-16.49
10.	К-8/2013	2013	Антолиты гипса	-15.288

Примечание: При измерениях был использован стандарт NBS-123. Ошибка измерений в серии равна 0.27 ‰, CDT.

Киндерлинской пещеры довольно близок в гипсу как «классических» полостей сернокислотного спелеогенеза: Краухелле в Австрийских Альпах (Puchelt и Blum, 1989), пещеры долины Черна в Румынии (Onac и др., 2011), Фразасси в Центральной Италии (Galdenzi, Maruoka, 2003), так и к гипсу, полученного путем окисления сульфидов во вмещающих породах для пещер, имеющих преимущественно эпигенное происхождение – таких как Кастлегард в Канаде (Yonge, Krouse, 1987) и Бузу дела Рана-Писателя в Италии (Tisato и др., 2012). Тем самым, можно исключить отложение гипса в Киндерлинской пещере с прямым участием сульфатов морского происхождения (с более тяжелым по изотопным составом серы).

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 (Потапов и др., 2013) указывает на возможность существования диагенетического пирита в виде включений. Однако, наиболее вероятным источником является органически связанная сера, содержащаяся в битумном веществе, которые могут окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий. Сам процесс бактериального окисления серы вызывает незначительное фракционирование изотопов серы (Seal, 2006), поэтому состав образуемого гипса наследует состав исходного вещества. Однако, органически связанная сера в битумах как правило является восстановленной (то есть прошедшей через сульфат-редукцию на этапе диагенеза), поэтому для неё тоже характерен более лёгкий изотопный состав (Dinur и др., 1981), что может объяснить формирование гипса с более лёгким изотопным составом серы.

Можно предположить, что сернокислотная коррозия играла определенную роль в генезисе полостей Киндерлинской пещеры. Ранее нами

отмечалось (Червяцова, Потапов, 2014), что имеющийся набор характерных морфологических элементов (напорные купола и ниши, каскады изометричных восходящих шахт-каминов, обилие «слепых» восходящих ходов, скальные «мосты» и «подвески», элементы крупночешуйчатых лабиринтов), при слабом развитии над ней поверхностных питающих карстовых форм, дает основание предположить заложение полостей по модели гипогенного (артезианского) спелеогенеза, в условиях восходящего водообмена по модели А.Б.Климчука (2013). 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 (Holser, Kaplan, 1966). Немного более лёгкий 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 пещеры)

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
<i>Пещера Ogof y Daren Cilau, Южный Уэльс, Великобритания</i>				
Кристаллы гипса	-30.3; -31.6; -33.3	Каменноугольные известняки	Окисление диагенетического пирита	Bottrell, 1991
Гипсовые коры	-26.3			
<i>Пещера Brujas Cave, Аргентина</i>				
Гипсовые пузыри	+5.4; +5.8	Юрские известняки	Окисление пирита в юрских известняках и переотложение из вышележащих эвапоритов юры-триаса. Морские эвапориты в разрезе $\delta^{34}\text{S}$ +16,6‰ CDT	Sancho и др., 2004
Гипсовые коры	+9.7; +9.6			
<i>Пещера Corkscrew, Аризона, США</i>				
Гипсовые коры замещения	-8.1; -8.7	Карбонатные брекчии обрушения, нижнекаменноугольные породы	Окисление глубинных теплых сульфидных вод (SAS)	Опас и др., 2007
Гипсовые цветы (антолиты)	-10.2			
Баритовые коры	-9.3; -9.0			
<i>Cerna Valley, Румыния (8 пещер)</i>				
Гипс (коры, антолиты), Тамаругит - $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (антолиты), алуниит и алюминит (агрегаты)	Первая группа ср. -25	Мергелистый известняк нижнего мела	Активные гидротермальные SAS-пещеры с выходом пара, обогащенного H_2S . Предполагаемый источник H_2S 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	Опас и др., 2011
	Вторая группа ср. +17			
	Третья группа ср. -7			
<i>Пещера Kraushöhle, Австрия</i>				
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), цит. по Plan, 2012
<i>Пещера Provalata, Македония</i>				
Гипс	-2.1; -2.2	Кембрийские мраморы	Окисление сульфидных вод (SAS). Источник сероводорода – угольные месторождения, где известны включения пирита, органической серы, гипса.	Provalata и др., 2013
<i>Пещера Castleguard, Канада</i>				
Гипс (коры, антолиты)	от +14.2 до +22.6	Среднекембрийские известняки	Окисление пирита ($\delta^{34}\text{S}$ +15,5 ‰) во вмещающих породах и переотложение из эвапоритов (ангидрит $\delta^{34}\text{S}$ +21,7)	Yonge, Krouse, 1987
Мирабилит	+7.8			

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

Объект	$\delta^{34}\text{S}$, ‰ CDT	Заложение полостей	Предполагаемый авторами источник сульфатов	Ссылка
<i>Пещерная система Buso della Rana-Pisatela, Италия</i>				
Гипс (антолиты, коры)	от -29.5 до -33.2	На контакте между эоценовыми базальтами и эоцен-олигоценными мергелями и калькаренидами	Окисление диагенетического пирита из вмещающих пород	Tisato и др., 2012
<i>Пещерная система Frasassi, Италия</i>				
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
Кристаллы гипса	от -7.53 до -22.52			

отмечался более лёгкий 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 нами отмечалось (Червяцова, Потапов, 2014), что Киндерлинская пещера имеет набор морфологических элементов, характерных для гипогенного (артезианского) спелеогенеза по модели А.Б.Климчука (2013). 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гидрогеология СССР*. Том XV. Башкирская АССР // М.: Недра, 1972. С. 39.
2. *Дублянский В.Н.* (ред.) Кунгурская ледяная пещера: опыт режимных наблюдений. Коллективная монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 375 с.
3. *Климчук А.Б.* Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста. - Симферополь, ДИАЙПИ. - 2013. 180 с.
4. *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.
5. *Червяцова О.Я., Потапов С.С.* Гипсовые отложения Киндерлинской пещеры (Южный Урал) как возможный признак сернокислотного спелеогенеза // *Спелеология и карстология*. - № 13. - Симферо-

6. *Bottrell S. H.* Sulphur isotope evidence for the origin of cave evaporites in Ogof y Daren Cilau, south Wales // *Mineralogical Magazine*. - 1991. - Т. 55. - №. 2. - С. 209-210.
7. *Dinur D., Spiro B., Aizenshtat Z.* The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks // *Chemical Geology*. - 1981. - Т. 31. - С. 37-51.
8. *Eckardt F.* The origin of sulphates: an example of sulphur isotopic applications // *Progress in physical geography*. - 2001. - Т. 25. - №. 4. - С. 512-519.
9. *Egemeier S.J.*, Cavern development by thermal waters. *NSS Bulletin* 43, 1981. С. 31-51.
10. *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* 22 (2002) 2373-2386
11. *Galdenzi S., Maruoka T.* Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy // *Journal of Cave and Karst Studies*. - 2003. - Т. 65. - №. 2. - С. 111-125.
12. *Hill C.A., Forti P.* Cave minerals of the world (2nd ed.), National Speleological Society, Huntsville Alabama, 1997. 463 p.
13. *Holser W.T., Kaplan I.R.* Isotope geochemistry of sedimentary sulfates // *Chemical Geology*. - 1966. - Т. 1. - С. 93-135.
14. *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. - Т. 169. - №. 3. - С. 399-423.
15. *Hose L.D., Pizarowicz J.A.* Cueva de Villa Luz, Tabasco, Mexico: reconnaissance study of an active sulfur spring cave and ecosystem. *Journal of Cave and Karst Studies* 61, 1999. с. 13-21.
16. *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. - Т. 45. - №. 5. - С. 1177-1188.
17. *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. – Т. 288. – №. 3. – С. 105-114.
18. *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. – Т. 169. – С. 45-54.
 19. *Sancho C., Peña J.L., Mikkan R., Osácar C., Quinif Y.* Morphological and speleothemic development in Brujas Cave (Southern Andean range, Argentine): palaeoenvironmental significance // *Geomorphology*. – 2004. – Т. 57. – №. 3. – С. 367-384.
 20. *Scholle P.A.* Carbon and sulfur isotope stratigraphy of the Permian and adjacent intervals // *The Permian of Northern Pangea*. – Springer Berlin Heidelberg, 1995. – С. 133-149.
 21. *Seal R. R.* Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. – 2006. – Т. 61. – №. 1. – С. 633-677
 22. *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. – Т. 42. – №. 3. – С. 7.
 23. *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. – Т. 151. – С. 156-163.
 24. *Yonge C.J., Krouse H.R.* The origin of sulphates in Castleguard cave, Columbia icefields, Canada // *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*. – 1987. – Т. 65. – №. 3. – С. 427-433.

ISOTOPIC COMPOSITION OF SULFUR IN THE SULPHATE SPELEOTHEMS (FOR EXAMPLE OF KUNGURSKAYA AND KINDERLINSKAYA CAVES)

© 2016 O.Ya. Cherviatsova¹, S.S. Potapov², S.A. Sadykov²

¹ "Shulgan-Tash" State Nature Reserve,

² Institute of Mineralogy Urals Branch of RAS

For example of sulfate (Kungur, Perm Territory) and carbonate (Kinderlinskaya, Republic of Bashkortostan) karstic caves is displayed the isotopic composition of sulfur in the sulphate speleothems.

Keywords: caves, karst, sulphate, cave sediments, isotopic composition of sulfur.

Olga Cherviatsova, Research Engineer.

E-mail: kittary@yandex.ru

Sergey Potapov, Candidate of Geology and Mineralogy, Senior Research Fellow. E-mail: spot@ilmeny.ac.ru

Sergey Sadykov, Candidate of Geology and Mineralogy, Senior Research Fellow. E-mail: sergey_sadykov@mail.ru