КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ
НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Криосфера Земли, 2023, т. XXVII, № 3, с. 3–14 **https://www.sibran.ru**

КРИОЛИТОГЕНЕЗ

УДК 551.442 DOI: 10.15372/KZ20230301

КРИОГЕННЫЙ РАПИДКРИКИТ ИЗ МАЛОЙ НИЖНЕУДИНСКОЙ ПЕЩЕРЫ (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Е.П. Базарова[1,*], О.И. Кадебская[2], М.Н. Рубцова[1], О.В. Коротченкова[2], А.М. Кононов[1, 3]

[1] *Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия*
[2] *Горный институт УрО РАН, 614007, Пермь, ул. Сибирская, 78А, Россия*
[3] *Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия*

**Автор для контакта, bazarova@crust.irk.ru*

Методами электронной микроскопии и порошковой дифракции исследованы морфология и минеральный состав криогенных образований пещеры Малая Нижнеудинская, приуроченной к многолетнемерзлым породам. В пещере круглогодично держится околонулевая температура, в результате чего в подземной полости широко развиты ледяные образования. Выявлено, что при замерзании растворов и последующем частичном испарении льда формируется криогенный остаток, сложенный гипсом, кальцитом и редким минералом рапидкрикитом $Ca_2(SO_4)(CO_3)\cdot 4H_2O$. Рапидкрикит образует радиально-лучистые сростки игольчатых кристаллов длиной до 200 мкм. Источником серы, по мнению авторов, являются локально развитые прослои гипса в перекрывающих известняки некарстующихся породах. Это вторая в мире находка рапидкрикита в обстановке спелеокриоминералогенеза и первая находка данного минерала в карстовых полостях на территории России.

Ключевые слова: *пещера, криогенез, изотопный состав, рапидкрикит.*

Ссылка для цитирования: Базарова Е.П., Кадебская О.И., Рубцова М.Н., Коротченкова О.В., Кононов А.М. Криогенный рапидкрикит из Малой Нижнеудинской пещеры (Восточная Сибирь) // Криосфера Земли, 2023, т. XXVII, № 3, с. 3–14. DOI: 10.15372/KZ20230301.

CRYOGENIC RAPIDCREEKITE OF THE MALAYA NIZHNEUDINSKAYA CAVE (EASTERN SIBERIA)

E.P. Bazarova[1,*], O.I. Kadebskaya[2], M.N. Rubtsova[1], O.V. Korotchenkova[2], A.M. Kononov[1,3]

[1] *Institute of the Earth Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Lermontov St. 128, Irkutsk, 664033 Russia*
[2] *Mining Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Sibirskaya St. 78A, Perm, 614007 Russia*
[3] *Irkutsk National Research Technical University, Lermontov St. 83, Irkutsk, 664074 Russia*

**Corresponding author, bazarova@crust.irk.ru*

The morphology and mineral composition of cryogenic formations of the Malaya Nizhneudinskaya Cave have been studied by electron microscopy and X-ray powder diffraction. This cave is confined to permafrost. The temperature in the cave is near zero all year round, as a result of which ice formations are widely developed in the cave. When solution freezes, and the subsequent partial evaporation of ice occurs, a cryogenic residue composed of gypsum, calcite, and a rare mineral rapidcreekite $Ca_2(SO_4)(CO_3)\cdot 4H_2O$ is formed. Rapidcreekite forms radial-radiant aggregates of acicular crystals of up to 200 μm in length. In our opinion, the source of sulfur is represented by the locally developed interlayers of gypsum in the non-karsting rocks overlaying the limestones. This is the second finding of rapidcreekite in the speleo-cryomineralogenesis environment in the world and the first discovery of this mineral in the caves in Russia.

Keywords: *cave, cryogenesis, isotope composition, rapidcreekite.*

ВВЕДЕНИЕ

Криоминералогенез является распространенным механизмом вторичного минералообразования в пещерах с сезонными и многолетними льдами. Криогенные пещерные образования имеют специфическую морфологию и минеральный состав, которые зависят от состава замерзающего раствора, его объема и скорости замерзания. Сведения о минеральном, химическом и изотопном составе данных образований приводятся в публикациях российских и зарубежных авторов [*Алексеева, 1965; Дорофеев, 1966; Савенко, 1976; Андрейчук, Галускин, 2001, 2008; Андрейчук и др., 2009;*

© Е.П. Базарова, О.И. Кадебская, М.Н. Рубцова, О.В. Коротченкова, А.М. Кононов, 2023

Andreychouk et al., 2004; Zak et al., 2004, 2008, 2009, 2010, 2011, 2018; Andreychouk, 2009; Lacelle et al., 2009; Kluge et al., 2014a,b; Richter et al., 2018; Teechara et al., 2018]. Выделяются мелко- и крупнозернистые криогенные пещерные образования. В минеральном составе были отмечены кальцит, его метастабильные фазы (икаит, моногидрокальцит, фатерит) и лансфордит для карбонатных пещер, гипс, кальцит и целестин – для гипсовых; в отдельных случаях и в карбонатных, и в гипсовых пещерах отмечался также барит [*Zak et al., 2018*].

Рапидкрикит является редким минералом, обнаруженным лишь в нескольких проявлениях: в Канаде как вторичный минерал коры выветривания железных руд [*Roberts et al., 1986*], а также в Германии в горных выработках [*Walenta, Dann, 1989*]. В карстовых полостях рапидкрикит отмечался в пещере Диана в Румынии совместно с гипсом и галотрихитом [*Onac et al., 2013*] и в пещере Кода в Чехии как возможная примесь, совместно с икаитом [*Zak et al., 2010*].

Рапидкрикит под названием “коркиноит” описывался Б.В. Чесноковым и Е.П. Щербаковой на горелых отвалах Челябинского угольного бассейна (разрез Коркинский и терриконы шахт 45, 47, 204) [*Чесноков и др., 2008; Avdontceva et al., 2021*]. В 2013 г. в минералогический музей им. Ферсмана поступил образец игольчатых кристаллов рапидкрикита (определил А.В. Касаткин) с террикона шахты Батуринская из Челябинского угольного бассейна, добытый местным коллекционером С.Г. Епанчинцевым.

В данной статье описывается проявление рапидкрикита на территории Восточной Сибири в пещере Малая Нижнеудинская, в которой круглый год наблюдаются околонулевые температуры воздуха и находятся постоянные ледяные образования.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Отбор проб производился в ходе исследовательских выездов в зимний период в 2018, 2019 и 2021 гг. (руководитель Э.А. Силушкина). Криогенный остаток отбирался с поверхности сезонных и многолетних льдов в герметичные емкости. Для сохранения метастабильных фаз транспортировка емкостей осуществлялась в контейнерах со льдом. Также были взяты образцы вмещающих пород и ледяных образований.

Минеральный состав образцов определялся в ЦКП Института земной коры (ИЗК) СО РАН (г. Иркутск) аналитиком М.Н. Рубцовой. Предоставленный материал был истерт в агатовой ступке со спиртом и исследован методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре (ДРОН-3.0, излучение – CuK_{α}, Ni-фильтр, $V = 25$ кВ, $I = 20$ мА, в диапазоне 3–60(65)°2θ, шаг сканирования 0.05°). Фазовый состав проб расшифрован с помощью программы EVA (Diffrac^{plus}, PDF-2, 2007 г.).

Определение химического состава образцов вмещающих пород было выполнено в ЦКП ИЗК СО РАН методом силикатного анализа (аналитик М.М. Самойленко).

Химический состав растаявшего пещерного льда определялся методами титрометрии, гравиметрии и атомно-адсорбционной спектрометрии аналитиком Л.А. Дурбан в лаборатории гидрогеологии ИЗК СО РАН.

Химический состав и морфология криогенных образований были изучены на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350/X-max 20 в Горном институте УрО РАН (г. Пермь) аналитиком О.В. Коротченковой. Образцы после высушивания при комнатной температуре напылялись углеродом и исследовались в камере с высоким вакуумом.

Изотопные анализы углерода и кислорода выполнялись в группе по изучению четвертичного периода при Инсбрукском университете (руководитель – академик Австрийской академии наук, профессор К. Шпётль) на масс-спектрометре Delta V (Thermo Fisher Scientific), оснащенном автоматической линией для анализа карбонатов на основе интерфейса GASBENCH (Thermo Fisher Scientific) по методике, изложенной в работе [*Spotl, Vennemann, 2003*]. Результаты приведены в шкале VPDB, реализуемой посредством двух стандартных образцов NBS 19 и LSVEC (аналитическая погрешность на уровне 1σ составляет 0.1 ‰ для изотопов C и O).

Краткие сведения о пещере

Малая Нижнеудинская пещера является одной из двух Нижнеудинских пещер, расположенных в Восточной Сибири, в предгорьях хр. Восточный Саян (рис. 1, *а*). В тектоническом отношении пещера приурочена к складчатому обрамлению Сибирской платформы.

Пещера находится на правом берегу р. Уда на крутом залесенном склоне и заложена в черных битуминозных известняках удинской свиты верхнего рифея, перекрытых и подстилаемых серыми алевролитами, аргиллитами и песчаниками [*Филиппов, 2019*] (см. рис. 1, *б*). В химическом составе вмещающих пород преобладают (мас.%) CaO (55.11–56.35) и CO_2 (42.21–42.87), в незначительных количествах (по-видимому, за счет глинистой примеси) присутствуют Al_2O_3 (до 0.53), SiO_2 (до 0.37), MgO (до 0.42), Fe_2O_3 (до 0.54).

Нижнеудинские пещеры (Большая и Малая) являются частями единой карстовой системы, в настоящее время разделенной завалом. Детальное исследование Малой пещеры впервые было проведено И.Д. Черским [*Черский, 1876*], хотя Боль-

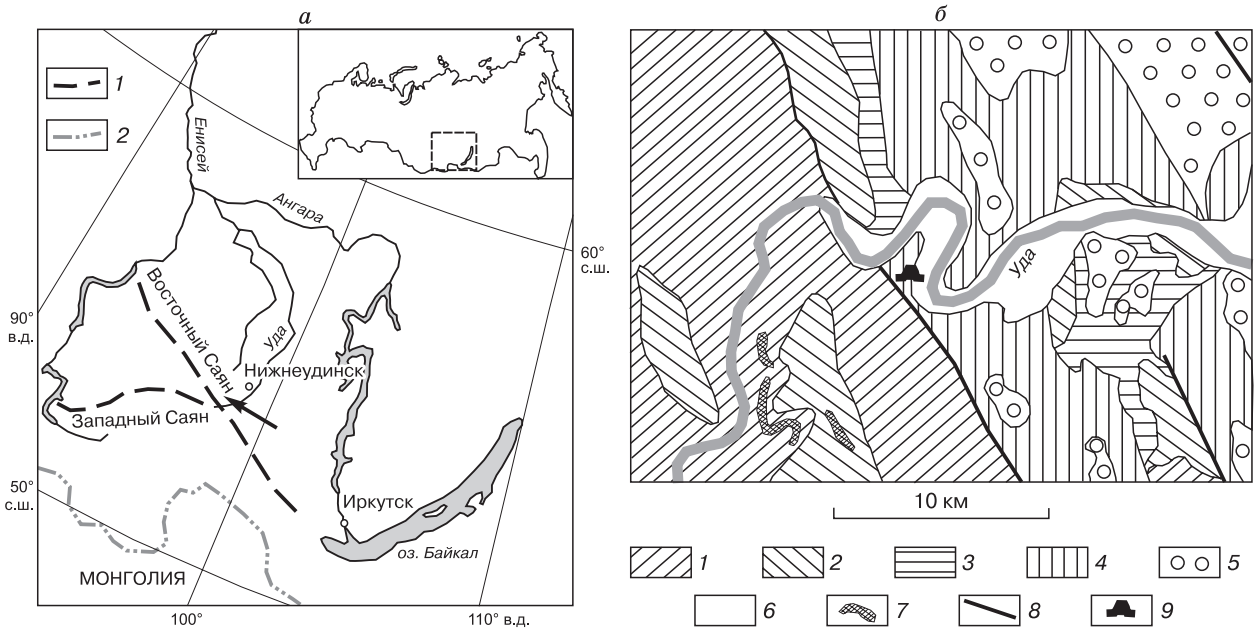

Рис. 1. Географическое (*а*) и геологическое (*б*) положение Малой Нижнеудинской пещеры.

а: положение пещеры указано стрелкой, *1* – горные хребты, *2* – государственная граница; *б*: *1–5* – отложения верхнего рифея: *1* – тагульская свита RF_3tg (конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты, аргиллиты, доломиты), *2* – ипситская свита RF_3ip (доломиты, алевролиты, песчаники), *3* – марнинская свита RF_3mr (конгломераты, песчаники, алевролиты), *4* – удинская свита RF_3ud (конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты, известняки, доломиты), *5* – айсинская свита RF_3as (алевролиты, песчаники, аргиллиты); *6* – четвертичные отложения, *7* – магматические образования (нерсинский комплекс габбро-долеритовый βRF_3n), *8* – тектонические нарушения, *9* – пещера Малая Нижнеудинская. Схема отрисована по: [*Государственная... карта..., 2012*].

шая Нижнеудинская пещера изучалась и ранее [*Лосев, 1815*]. Протяженность Малой Нижнеудинской пещеры составляет 195 м при амплитуде 11 м. Пещера имеет аркообразный вход и представляет собой галерею шириной от 1 до 8 м при высоте 1–7 м, с коленообразным изгибом в средней части. Кроме основного широкого хода, в пещере существует еще один узкий петлеобразный ход (рис. 2). На всем протяжении подземной полости широко распространены обвальные образования, представленные глыбами и щебнем.

Температура воздуха в пещере изменяется от +4 °С в привходовой части до –3 °С у подножия осыпи в конце галереи (измерения проведены в сентябре 2022 г.). В пещере присутствуют ледяные образования конжеляционного генезиса: покровные наледи (см. рис. 2, *а*), ледяные каскады (см. рис. 2, *б*), сталагмиты (см. рис. 2, *в*), сталактиты и колонны. В летний период льды, расположенные в

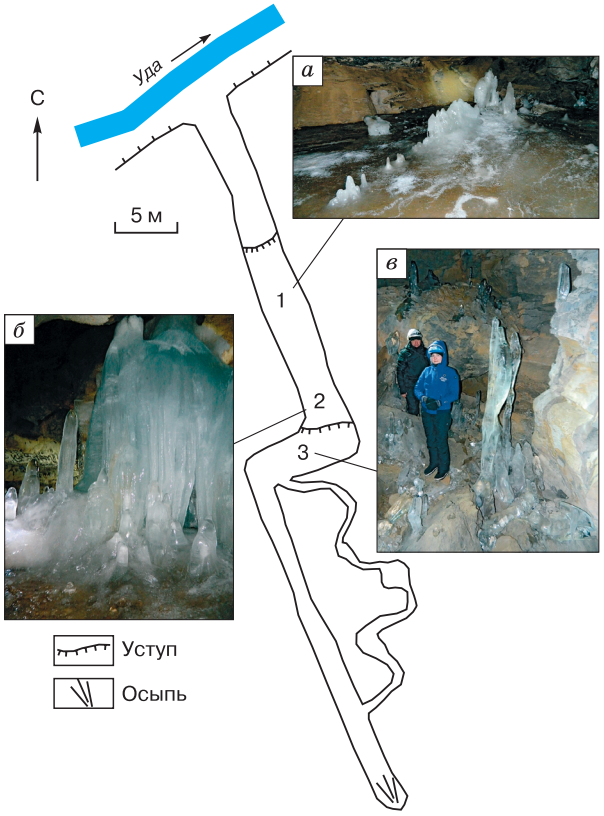

Рис. 2. Точки отбора проб (1–3) криогенных образований на схеме пещеры и фотографии ледяных образований: покровной наледи (*а*), ледяных каскадов (*б*), сталагмитов (*в*).

Схема отрисована по: [*Вологодский, 1975*]. Фото Е.П. Шумкиной.

Таблица 1. **Химический состав и минерализация ледяных образований из Малой Нижнеудинской пещеры**

Номер пробы	Минерализация, г/дм^3	pH	Ед. измер.	Содержание компонентов									
				NH_4^+	K^+	Na^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-
1	69.52		мг/л	0.1	0.1	0.28		14.43	48.82	2.0	1.77	0.02	2.0
		7.4	мг-экв./л	0.01	0.0	0.01	<0.01	0.72	0.8	0.04	0.05	0.0	0.03
			%-экв.	0.75	0.35	1.65		97.26	86.55	4.5	5.41	0.05	3.49
2	122.06		мг/л	0.2	1.26	0.59	<0.12	28.06	78.1	6.0	1.77	0.75	4.43
		8.25	мг-экв./л	0.01	0.03	0.03		1.4	1.28	0.12	0.05	0.02	0.07
			%-экв.	0.75	2.19	1.75		95.3	81.39	7.94	3.18	1.04	4.54
3	55.32		мг/л	0.2	0.88	0.48	<0.12	11.02	25.63	11.5	2.84	<0.01	2.77
		7.4	мг-экв./л	0.01	0.02	0.02		0.55	0.42	0.24	0.08		0.04
			%-экв.	1.83	3.72	3.45		90.99	53.56	30.53	10.2		5.7

Примечание. 1–3 – растаявшие ледяные образования из привходовой части пещеры: 1 – сталагмит рядом с ледяным каскадом (точка 2 на рис. 2), 2 – покровная наледь (точка 1 на рис. 2), 3 – сталагмит (точка 3 на рис. 2).

Химический состав растаявшего пещерного льда определялся методами титрометрии, гравиметрии и атомно-адсорбционной спектрометрии аналитиком Л.А. Дурбан в лаборатории гидрогеологии Института земной коры СО РАН.

привходовой части пещеры, исчезают, но основные ледяные образования Малой пещеры являются многолетними.

Химический состав наледеобразующих вод из пещеры гидрокарбонатный кальциевый, величина минерализации изменяется незначительно – от 55.32 г/дм^3 (сталагмиты) до 122.06 г/дм^3 (покровные наледи), pH – от 7.4 до 8.25 (табл. 1). Наибольшую минерализацию имеют покровные наледи, в сталагмитах из третьей точки отбора (центральная часть пещеры), кроме гидрокарбонатов, зафиксировано большое содержание сульфатов.

Таблица 2. **Места отбора и минеральный состав криогенных образований**

Номер образца	Место отбора образца	Точка на рис. 2	Минеральный состав по данным рентгенофазового анализа
14мн/21-1	Покровная наледь в привходовой части	Точка 1	Кальцит, следы кварца
4мн/19	Ниша вытаивания в ледяном каскаде	Точка 2	Кальцит
5мн/18	Ледяные сталагмиты	Точка 3	Кальцит
3мн/19			Гипс, кальцит, рапидкрикит, кварц
3мн/19-1			Гипс, кальцит, кварц, рапидкрикит
3мн/19-2			Кальцит, следы кварца
3мн/19-3			Кальцит
12мн/21-1			Кальцит, следы кварца
12мн/21-2			Кальцит, следы кварца
13мн/21-1			Рапидкрикит, гипс, кальцит

Примечание. Минеральный состав образцов определялся в ЦКП ИЗК СО РАН (г. Иркутск) аналитиком М.Н. Рубцовой методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0.

Криогенные образования

На поверхности практически всех ледяных тел в Малой Нижнеудинской пещере, а также у их подножия в большом количестве наблюдается мелкозернистый минеральный остаток (криогенная мука). Были взяты пробы криогенного остатка с поверхности небольшой покровной наледи в привходовой части (точка 1 на рис. 2), из ниши вытаивания на поверхности ледяного каскада (точка 2) и с поверхности различных ледяных сталагмитов в небольшом зале в средней части пещеры (точка 3).

В табл. 2 представлен минеральный состав образцов по результатам рентгенофазового анализа.

Наиболее распространенным минералом криогенных образований Малой Нижнеудинской пещеры, который был отмечен во всех исследованных образцах, является кальцит $CaCO_3$ (рис. 3).

Кальцит представлен кристаллами размером от 5 до 10 мкм (см. рис. 3, *б*, *г*), а также агрегатами расщепленных кристаллов (см. рис. 3, *е*) и сферолитами (см. рис. 3, *в*). Размер агрегатов достигает 200 мкм. В плоском основании агрегатов отмечаются полусферические полости (см. рис. 3, *б*), возможно, образованные вокруг пузырьков CO_2. Кроме того, зафиксированы кальцитовые ромбоэдрические кристаллы с индукционными гранями и округлыми полостями (см. рис. 3, *е*).

В трех пробах совместно с кальцитом также отмечался гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, представленный таблитчатыми кристаллами, иногда сдвойникованными, а также радиально-лучистыми сростками. Размер кристаллов 10–30 мкм, а сростков до

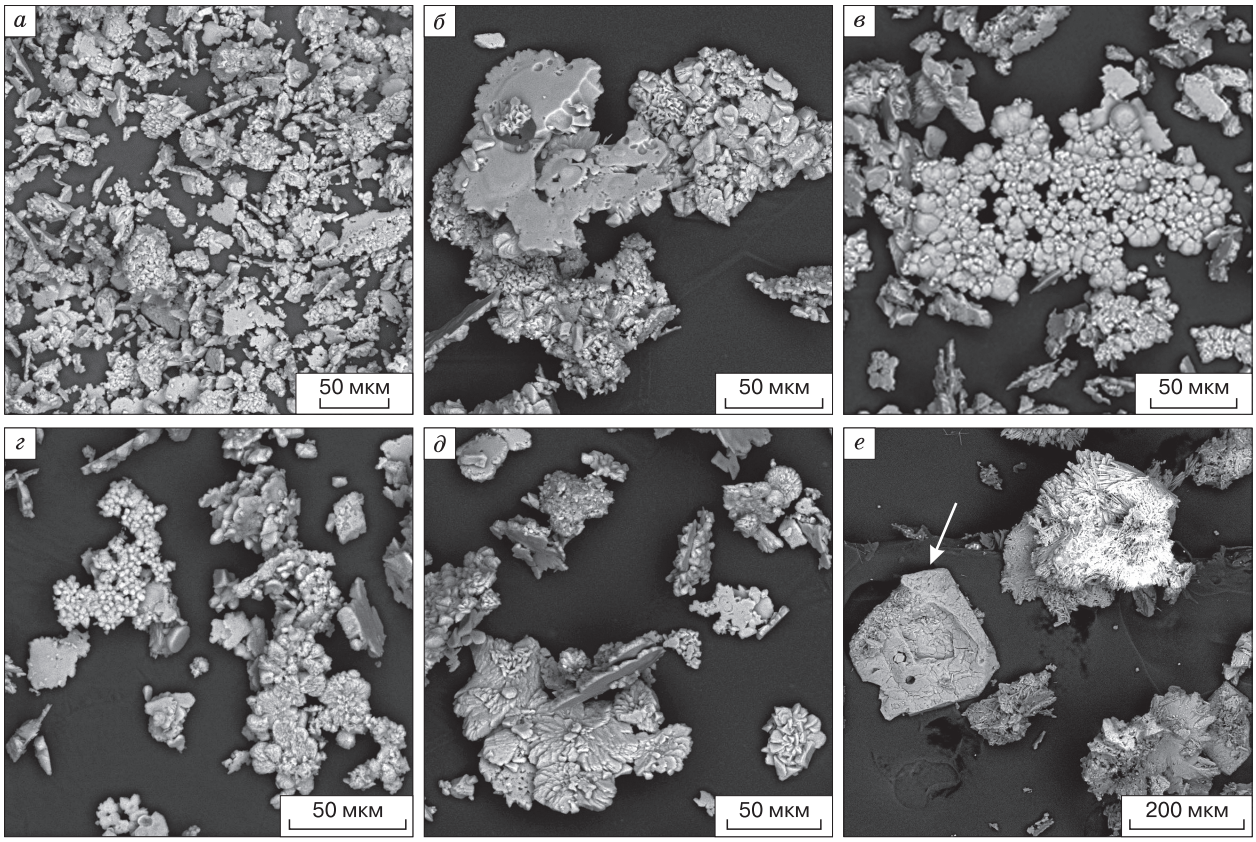

Рис. 3. Морфология микрокристаллов и агрегатов криогенного кальцита:

а – общий вид карбонатной “муки”; *б* – корочки с плоским основанием, сложенные из ромбоэдрических кристаллов; *в* – агрегаты из сферолитов с плоским основанием; *г* – индивиды и агрегаты, состоящие из ромбоэдрических кристаллов; *д* – расщепленные кристаллы на плоском основании; *е* – ромбоэдрический кристалл с индукционными гранями (указан стрелкой) среди гипсовых агрегатов.

200 мкм (рис. 4, *а*, *б*). В единичных случаях кристаллы гипса зафиксированы в качестве включений в кальцитовых агрегатах (см. рис. 4, *в*).

В тех же пробах был обнаружен рапидкрикит $Ca_2(SO_4)(CO_3)\cdot 4H_2O$ совместно с гипсом и кальцитом (рис. 5–7).

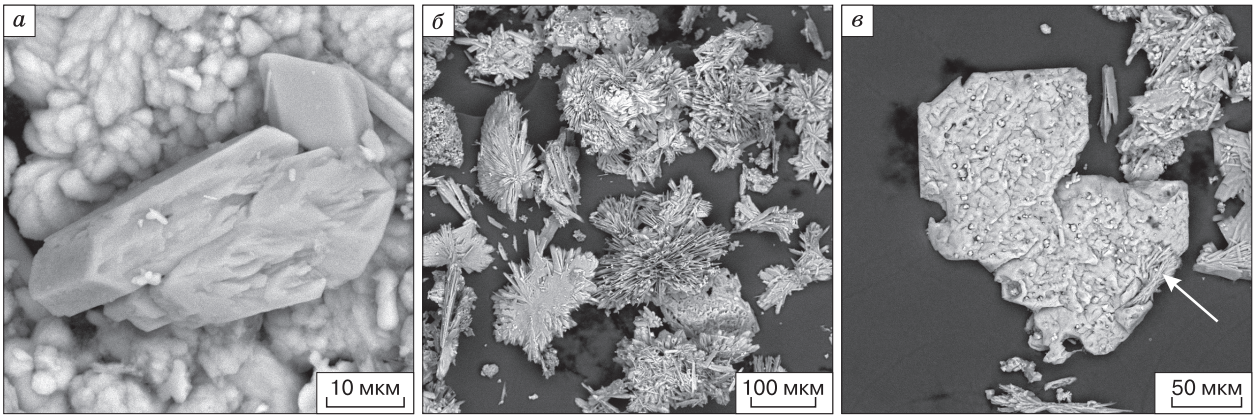

Рис. 4. Морфология микрокристаллов и агрегатов криогенного гипса:

а – таблитчатые кристаллы гипса; *б* – радиально-лучистые агрегаты; *в* – кристаллы гипса в кальцитовом агрегате (указано стрелкой).

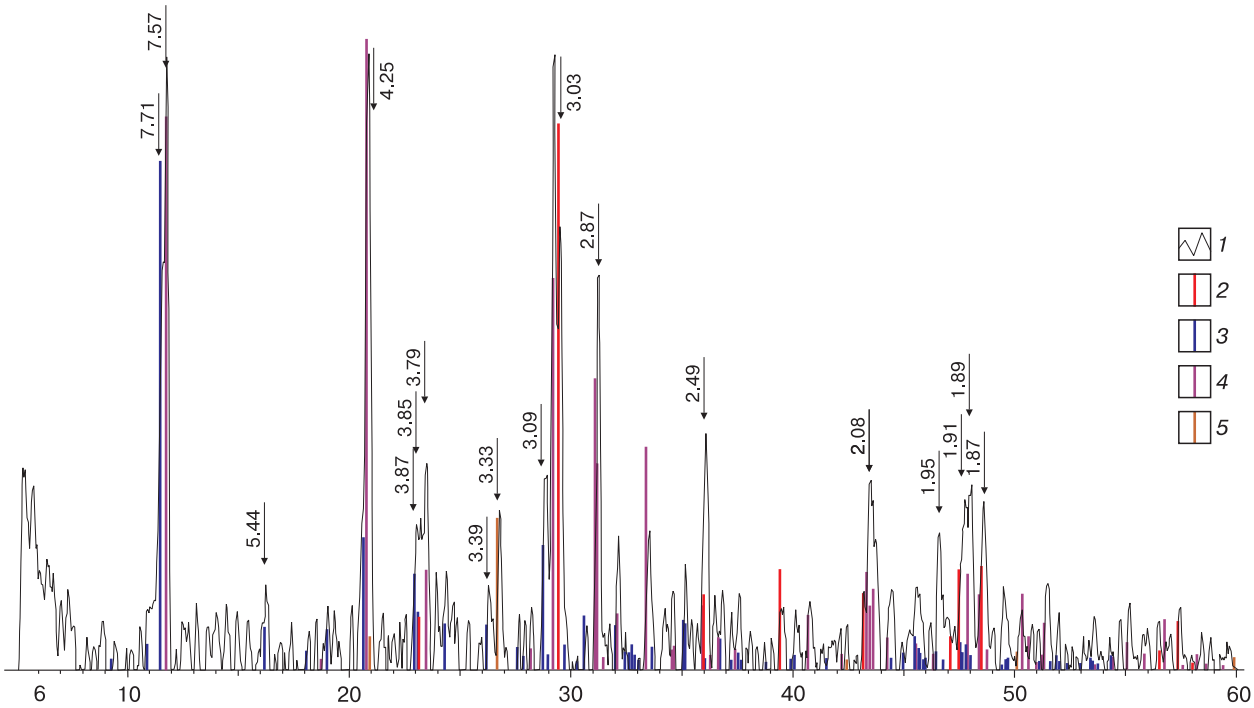

Рис. 5. Дифрактограмма криогенных образований (обр. 3мн/19), сложенных кальцитом, рапидкрикитом и гипсом с небольшой примесью кварца.

1 – исходные данные; *2–5* – эталоны сравнения: *2* – 01-086-2334 (A) кальцит $CaCO_3$, *3* – 01-086-1399 (I) рапидкрикит $Ca_2(SO_4)(CO_3)\cdot 4H_2O$, *4* – 01-074-1905 (A) гипс $CaSO_4\cdot 2H_2O$, *5* – 01-089-8934 кварц SiO_2. Цифры над пиками – межплоскостные расстояния (Å) (здесь и на рис. 6, 7).

Рапидкрикит представлен корочками (рис. 8, *а*), состоящими из уплощенных призматических кристаллов длиной до 300 мкм, образующих радиально-лучистые агрегаты (см. рис. 8, *б*, *в*). Иногда они образуют сростки с кристаллами гипса размером до 20 мкм (см. рис. 8, *д*, *е*). В качестве аллотигенной примеси в двух пробах из трех отмечался кварц.

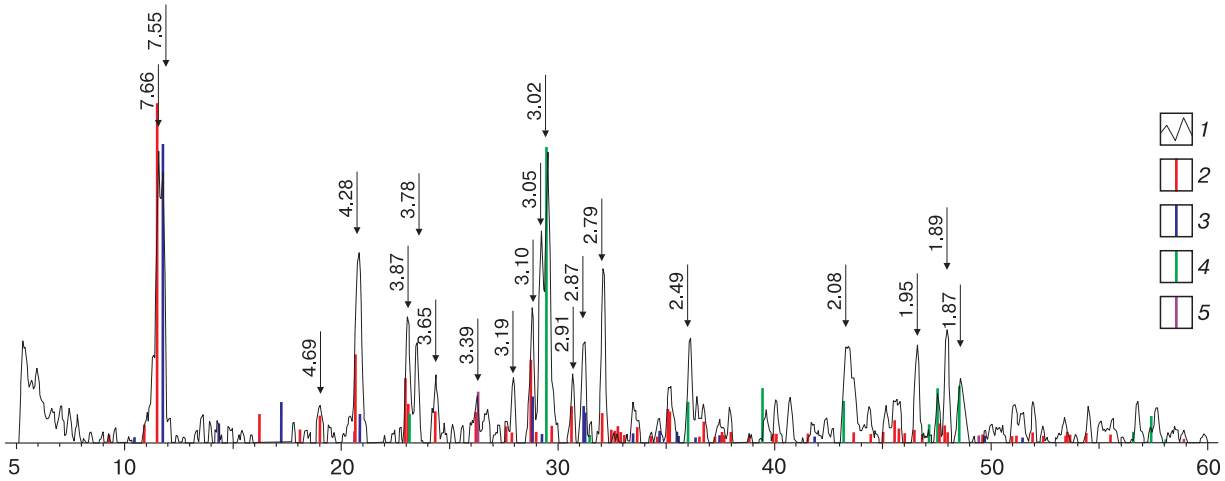

Рис. 6. Дифрактограмма криогенных образований (обр. 3мн/19-1), сложенных рапидкрикитом, гипсом и кальцитом с небольшой примесью кварца.

1 – исходные данные; *2–5* – эталоны сравнения: *2* – 01-086-1399 (I) рапидкрикит $Ca_2(SO_4)(CO_3)\cdot 4H_2O$, *3* – 01-076-1746 (N) гипс $CaSO_4\cdot 2H_2O$, *4* – 01-086-2334 (A) кальцит $CaCO_3$, *5* – 01-089-8942 (*) кварц SiO_2.

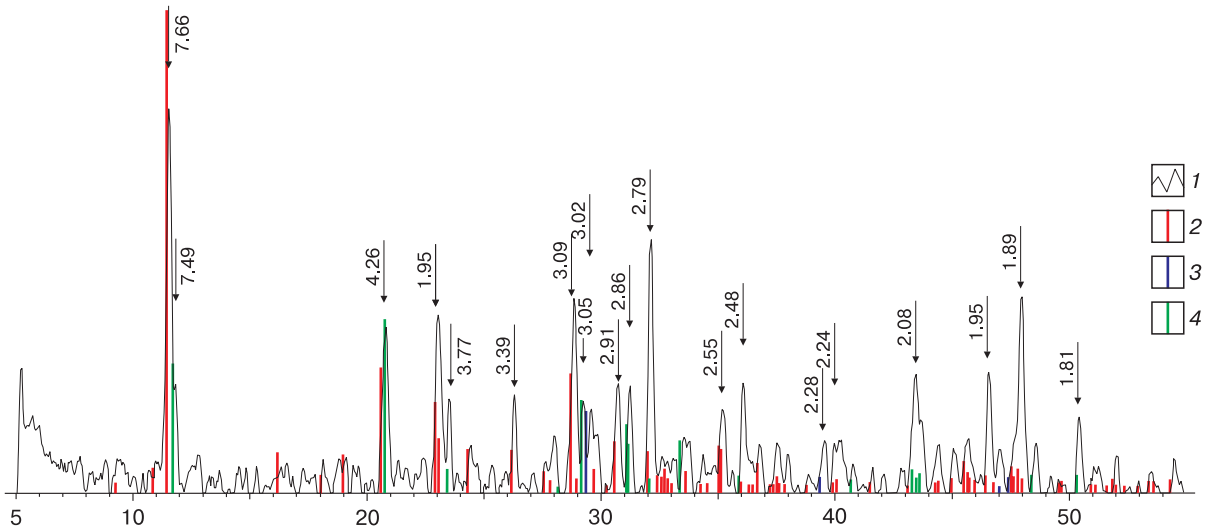

Рис. 7. Дифрактограмма криогенных образований (обр. 13мн/21-1), сложенных рапидкрикитом, кальцитом и гипсом.

1 – исходные данные; *2–4* – эталоны сравнения: *2* – 01-086-1399 (I) рапидкрикит $Ca_2(SO_4)(CO_3)\cdot 4H_2O$, *3* – 01-072-1937 (A) кальцит $CaCO_3$, *4* – 01-074-1905 (A) гипс $CaSO_4\cdot 2H_2O$.

Изотопия кислорода и углерода

Был определен изотопный состав вмещающих пород, кораллита и криогенной кальцитовой муки (табл. 3, рис. 9). Изотопный состав C и O криогенной муки и кораллитов сравнивался с изотопным составом вмещающих пород (аналитическая погрешность на уровне 1σ составляет 0.1 ‰ для обоих изотопов). Изотопный состав вмещающих пород $\delta^{18}O$ от –8.6 до –10.2 ‰ VPDB и $\delta^{13}C$ от +5.3 до +5.9 ‰ VPDB, что соответствует составу типичных морских осадочных карбонатов.

Изотопный состав C и O муки, взятой с поверхности ледяных тел в точках 2 и 3 (см. рис. 2), составил $\delta^{18}O$ –6.0 ‰ VPDB и $\delta^{13}C$ +19.5 ‰ VPDB. Изотопный состав $\delta^{18}O$ и ^{13}C криогенной муки соответствует изотопному составу кальцита, который образуется в условиях быстрой (шоковой) кристаллизации. При образовании таких кристаллов главным является кинетический эффект, связанный с быстрым удалением CO_2 и неравновесным испарением воды, что отражается в росте содержания ^{13}C при почти постоянном значении $\delta^{18}O$ [*Killawee et al., 1998*]. Замораживание происходит настолько быстро, что фракционирования изотопов кислорода между водой и льдом не происходит, а подвижный изотоп ^{12}C переходит в углекислый газ [*Zak et al., 2018*].

Кораллит (вторичное кальцитовое образование) ($\delta^{18}O$ –10.3 ‰ VPDB и $\delta^{13}C$ –2.2 ‰ VPDB) по изотопному составу C и O имеет близкое значение к подобным образованиям из пещер Сибири [*Базарова, Кадебская, 2019*].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По морфологии криогенных кальцитовых образований в Малой Нижнеудинской пещере можно предполагать, что данные образования формировались из раствора различной насыщенности, от недосыщенного (ромбоэдрические кристаллы) до пересыщенного (сферолиты). Смена насыщения, по-видимому, связана с постепенным замерзанием раствора, когда остаточный раствор становился все более концентрированным. Это характерно для нижней части сталагмитов и наклонных наледей, куда стекает более насыщенный раствор.

Кальцит, гипс и рапидкрикит отмечаются в криогенных образованиях совместно, при этом рапидкрикит присутствует только там, где присутствуют и два других минерала. Можно предположить, что этот минерал представляет собой промежуточную фазу между кальцитом и гипсом, и формирование данной фазы происходит при определенной концентрации ионов кальция и серы в замерзающем растворе.

С целью поиска источника сульфат-иона в 2021 г. авторами было проведено опробование горных пород, залегающих выше кровли пещеры. Было взято семь образцов из разных точек на склоне выше входа в Малую Нижнеудинскую пещеру. Минеральный состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа, также породы были исследованы в шлифах. Образцы представлены песчаниками и алевролитами и в минеральном отношении сложены преимущественно кварцем, полевыми шпатами и слюдами (биотит, от-

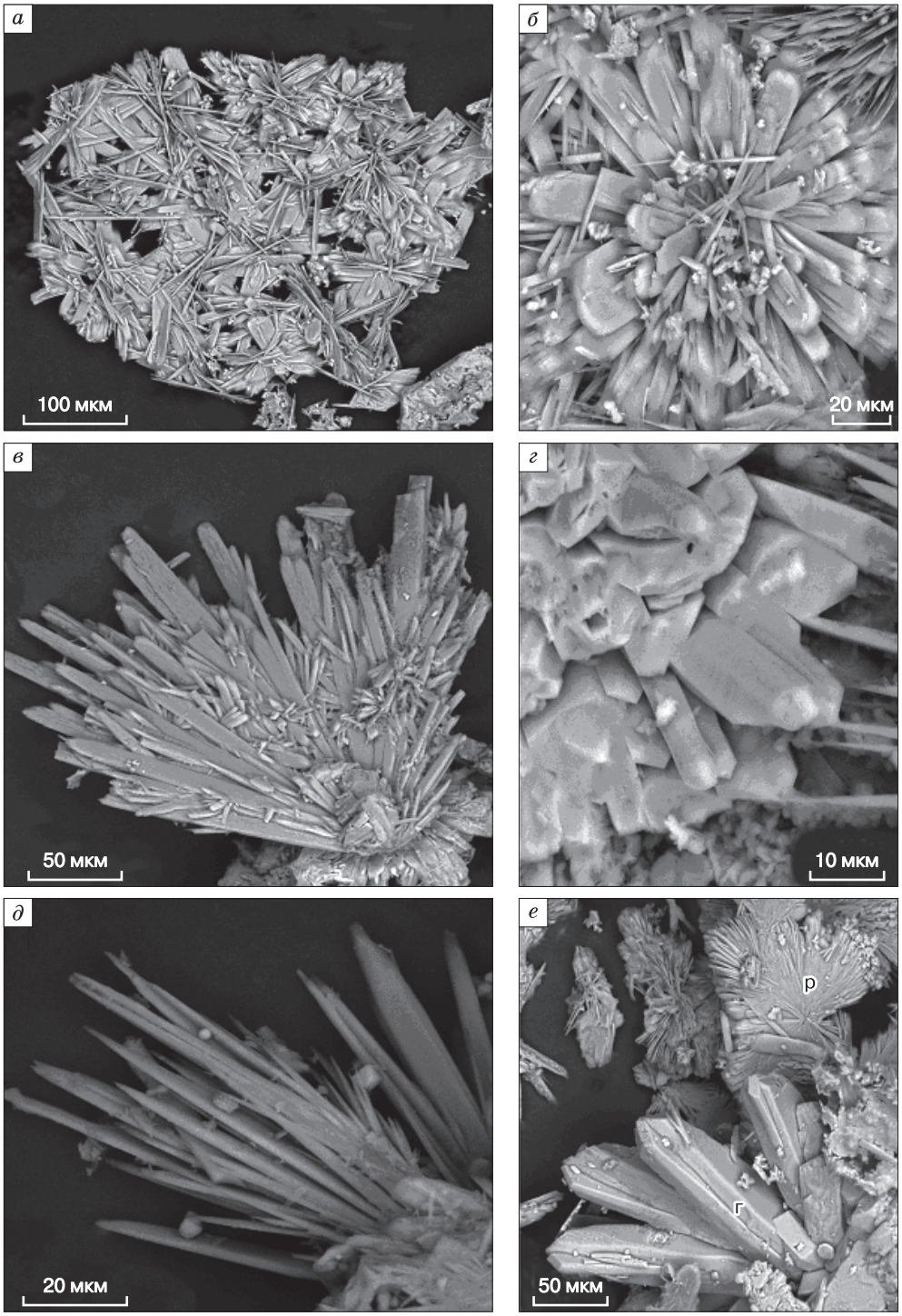

Рис. 8. Морфология микрокристаллов и агрегатов рапидкрикита:

а – корочки из агрегатов; *б–д* – радиально-лучистые агрегаты уплощенных призматических кристаллов; *е* – радиально-лучистые агрегаты рапидкрикита (р) в сростках с гипсовыми (г).

Таблица 3. **Изотопный состав C и O вмещающих пород, водных хемогенных и криогенных образований в Малой Нижнеудинской пещере**

Номер образца	Описание образца и минеральный состав	Изотопный состав, ‰ VPDB	
		$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
	Вмещающие породы		
1мн/18	Известняк (кальцит)	5.3	–10.2
1мн/19	Известняк (кальцит)	5.9	–8.6
	Водные хемогенные образования		
2мн/18	Кораллит (кальцит)	–2.2	–10.3
	*Криогенные образования**		
4мн/19	Криогенная мука (кальцит)	10.3	–8.8
3мн/19	Криогенная мука (гипс, кальцит, рапидкрикит, кварц)	13.5	–9.8
3мн/19-1	Криогенная мука (гипс, кальцит, кварц, рапидкрикит)	17.2	–8.2
3мн/19-2	Криогенная мука (кальцит, следы кварца)	19.5	–6.0
3мн/19-3	Криогенная мука (кальцит)	17.2	–6.7
5мн/18	Криогенная мука (кальцит)	17.4	–6.8
5мн/18-1	Криогенная мука (кальцит, следы кварца, магнезита, полевых шпатов)	19.3	–6.2

Примечание. Все образцы криогенных образований взяты из точки 3, кроме 4мн/19 (из точки 2).

Изотопные анализы углерода и кислорода выполнялись в Innsbruck Quaternary Group при Инсбрукском университете на масс-спектрометре Delta V (Thermo Fisher Scientific), оснащенном автоматической линией для анализа карбонатов на основе интерфейса GASBENCH (Thermo Fisher Scientific) по методике из [*Spotl, Vennemann, 2003*].

дельные зерна мусковита), также в шлифах были отмечены единичные зерна циркона и турмалина, прожилки гидроокислов железа. Прожилков или отдельных зерен гипса, а также других сульфатных минералов в образцах не обнаружено. По сравнению с известняками, в которых заложены пещеры, в химическом составе данных пород обнаружены высокие содержания SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO и K_2O, низкие содержания CaO и CO_2 и крайне малые количества серы (до 0.13 мас.%), при этом в половине образцов содержание S ниже предела обнаружения (табл. 4). Можно предположить, что источником сульфат-иона являются (не обнаруженные авторами) локально развитые прослои гипса в толще пород, залегающие выше кровли пещеры, но не выходящие на поверхность.

Все находки рапидкрикита для Малой Нижнеудинской пещеры приурочены только к точке 3 (см. рис. 2). Данное место представляет собой небольшой грот, образованный резким поворотом основного хода пещеры при смещении вследствие тектонических деформаций. На роль тектонических подвижек указывает трещина шириной около 0.2 м в южной стене грота, частично замытая

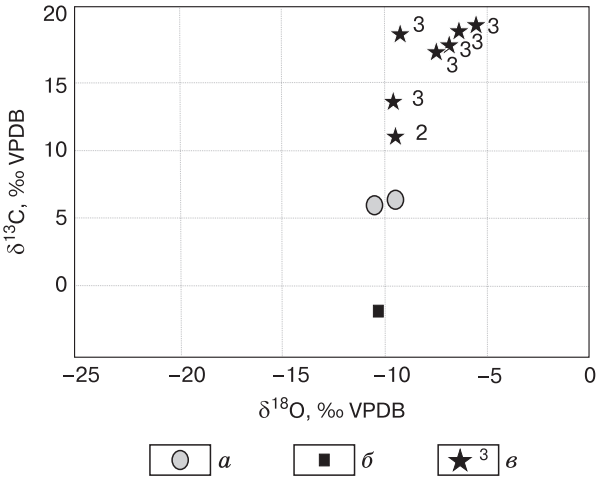

Рис. 9. Соотношение $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ для вмещающих пород, кораллита и криогенных образований в Малой Нижнеудинской пещере:

а – вмещающие известняки; *б* – кораллит; *в* – криогенная мука (2, 3 – точки отбора проб).

Таблица 4. **Химический состав пород перекрывающей некарстующейся толщи над Малой Нижнеудинской пещерой (мас.%)**

Компонент	Номер образца						
	17бн/21	18бн/21	19бн/21	21бн/21	22бн/21	23бн/21	24бн/21
SiO_2	76.26	84.04	71.42	69.59	71.56	90.02	89.96
TiO_2	0.47	0.43	0.77	0.70	0.78	0.11	0.09
Al_2O_3	10.27	6.75	12.27	14.87	12.62	5.58	4.24
Fe_2O_3	3.41	1.38	1.19	1.31	2.71	0.13	1.16
FeO	1.98	2.03	4.99	0.77	1.53	0.09	0.25
MnO	0.24	0.07	0.09	0.07	0.02	<нпо	0.01
MgO	1.05	1.03	2.13	1.02	1.22	0.09	0.16
CaO	0.01	0.01	0.38	0.37	0.40	<нпо	<нпо
Na_2O	0.90	0.58	1.45	0.60	0.09	0.07	0.09
K_2O	1.50	1.01	1.54	0.96	5.31	2.76	2.59
P_2O_5	0.07	0.06	0.12	0.29	0.31	<нпо	0.06
H_2O^-	0.56	0.21	0.09	0.18	0.14	<нпо	0.06
ппп	2.83	2.09	3.43	2.11	2.69	0.67	0.86
CO_2	0.06	<нпо	0.11	0.12	0.13	<нпо	0.06
Сумма	99.60	99.69	99.98	92.96	99.51	99.52	99.59
$S_{общ}$	<нпо	0.08	<нпо	<нпо	<нпо	0.13	0.30

Примечание. 17бн/21 – 22бн/21 – алевролиты, 23бн/21 – 24бн/21 – песчаники. <нпо – содержание компонентов ниже предела обнаружения, прочерк – компонент не определялся. Пределы обнаружения петрогенных окислов (мас.%): TiO_2 – 0.02, Al_2O_3 – 0.25, MnO – 0.01, K_2O – 0.01, Fe_2O_3 – 0.2, FeO – 0.02, P_2O_5 – 0.03, H_2O^- – 0.01, потери при прокаливании (ппп) – 0.02.

Содержания петрогенных элементов для вмещающих пород определялись методом силикатного анализа аналитиком М.М. Самойленко в ЦКП ИЗК СО РАН.

глинистыми отложениями. Трещина рассекает потолок пещеры, и, судя по обилию ледяных образований в этом месте, по данному тектоническому нарушению осуществляется приток воды в подземную полость. Метеорные воды, просачиваясь по трещине, насыщаются не только ионами кальция из вмещающих известняков, но также и сульфат-ионами. Возможно, в вышележащей толще, нарушенной трещиной, залегают гипсово-доломитовые стяжения, находки которых отмечались в рассматриваемом районе среди доломитомергельных сланцев [*Геологическая карта СССР..., 1959*]. При замерзании раствора такого смешанного сульфатно-гидрокарбонатного состава происходит выпадение трех различных минеральных фаз.

В работе [*Zak et al., 2018*] указано, что типичная последовательность кристаллизации во время постепенного замораживания одной партии раствора в гипсовых пещерах выглядит так: гипс – кальцит – целестин. В Малой Нижнеудинской пещере, вероятно, не существует определенной последовательности, так как капли раствора, просачивающегося сквозь кровлю пещеры, могут иметь различную минерализацию. При замерзании раствора на промороженном полу пещеры или на поверхности уже сформировавшегося ледяного образования выпадают кальцит, гипс или рапидкрикит в зависимости от состава раствора. Что касается происхождения вростка гипсовых кристаллов в кальцитовом агрегате, то во время роста кальцитовый агрегат мог захватить ближайшие гипсовые уже сформировавшиеся кристаллы.

Рапидкрикит отмечается как в виде мономинеральных агрегатов, так и совместно с гипсом, когда кристаллы гипса формируют центр сростка, а вокруг них формируются рапидкрикитовые кристаллические обрастания. Такие срастания дают основания предполагать, что рост минерального агрегата начался с отложения гипса, а затем отлагался рапидкрикит. Как отмечено в [*Onac et al., 2013*], рапидкрикит может образовываться одновременно или вскоре после полной кристаллизации гипса и до роста карбонатной фазы, когда в системе благодаря размыванию известняка и гипса присутствуют как SO_4^{2-}, так и CO_3^{2-}. Это согласуется с той минеральной ассоциацией, которую мы наблюдаем для криогенных образований в Малой Нижнеудинской пещере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что рапидкрикит формируется в широком спектре температурных условий: от +22 °С [*Onac et al., 2013*] до отрицательных температур, зафиксированных авторами в пещере Малая Нижнеудинская. Судя по данным электронной микроскопии, в Малой Нижнеудинской пещере рапидкрикит, обнаруженный в составе криогенной муки, осаждался одновременно с аутигенным гипсом или после его осаждения, что вызывало формирование минеральных сростков, центральная часть которых выполнена кристаллами гипса. По изотопному составу С и О криогенной муки можно заключить, что она образовалась в условиях шоковой кристаллизации при замерзании растворов. Присутствие рапидкрикита в карбонатных пещерах указывает на привнос сульфат-иона и, соответственно, присутствие сульфатов во вмещающих породах, таким образом, рапидкрикит можно считать индикаторным минералом. Поскольку минералы из горелых отвалов считаются “антропогенными”, очевидно, находка природного рапидкрикита в Малой Нижнеудинской пещере может считаться первой в России.

Благодарности. *Авторы благодарят аналитиков Л.А. Дурбан и М.М. Самойленко за проделанные анализы, Э.А. Силушкину за помощь в сборе образцов и Е.П. Шумкину за предоставленные фотографии.*

Работа выполнена с использованием оборудования и инфраструктуры Центра коллективного пользования “Геодинамика и геохронология” Института земной коры СО РАН (грант 075-15-2021-682).

Литература

Алексеева Е.В. Ледяные образования Дивьей пещеры // Пещеры. Пермь, 1965, вып. 5 (6), с. 28–29.

Андрейчук В., Галускин Е. Криогенные минеральные образования Кунгурской ледяной пещеры // Пещеры. Пермь, 2001, вып. 27–28, с. 108–116.

Андрейчук В., Галускин Е. Криоминеральные образования пещер: введение в проблематику // Спелеология и карстология, 2008, № 1, с. 67–80.

Андрейчук В., Ридуш Б., Галускин Е. Пещера Пионерка: условия и специфика криогенного минералообразования // Спелеология и карстология, 2009, № 2, с. 54–69.

Базарова Е.П., Кадебская О.И. Криогенные минеральные образования пещер Приольхонья (Западное Прибайкалье) // Криосфера Земли, 2019, т. XXIII, № 6, с. 8–18.

Вологодский Г.П. Карст Иркутского амфитеатра. М., Наука, 1975, 126 с.

Геологическая карта СССР м-ба 1:200 000. Сер. Восточно-Саянская. Лист N-47-XV. Объяснит. записка / Под ред. М.М. Одинцова. М., Госгеолтехиздат, 1959, 60 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1:1 000 000. Сер. Ангаро-Енисейская. Лист N-47 – Нижнеудинск. СПб., Картограф. ф-ка ВСЕГЕИ, 2012.

Дорофеев Е.П. Кальцитовые пленки и кристаллы гипса в Кунгурской пещере // Пещеры. Пермь, 1966, вып. 6 (7), с. 39–46.

Лосев А.И. Описание пещер в Иркутской губернии // Тр. Вольного экон. о-ва. СПб., 1815, ч. LXVII, с. 137–157.

Савенко Е.В. Минеральные пленки на ледяных образованиях пещер // Пещеры. Пермь, 1976, вып. 16, с. 21–24.

Филиппов А.Г. Большая и Малая Нижнеудинские пещеры // Атлас пещер России. М., Буки Веди, 2019, с. 549–552.

Черский И.Д. Отчет об исследовании Нижнеудинской пещеры // Изв. Сиб. отд-ния Императорского Рус. геогр. о-ва. Иркутск, 1876, т. VII, № 2–3, с. 78–112.

Чесноков Б.В. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна / Б.В. Чесноков, Е.П. Щербакова, Т.П. Нишанбаев. Миасс, ИМин УрО РАН, 2008, 139 с.

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

Andreychouk V., Galuskin E., Ridush B. Cryomineral formations from North Bukovinian Caves // 1st Int. Workshop on Ice Caves: Vol. of abstr. Milano, Italy, Univ. Milano, 2004, p. 36–37.

Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. et al. Rapidcreekite of anthropogenic origin – "korkinoite" from burnt mine dump in the Chelyabinsk coal basin, South Ural, Russia: crystal structure refinement, thermal behavior and spectroscopic characterization // J. Geosci., 2021, vol. 66, iss. 3, p. 147–156.

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

Kluge T., Affek H.P., Zhang Y.G. et al. Clumped isotope thermometry of cryogenic cave carbonates // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014a, vol. 126, p. 541–554.

Kluge T., Marx T., Aeschbach-Hertig W. et al. Noble gas concentration in fluid inclusions as tracer for the origin of coarse-crystalline cryogenic cave carbonates // Chem. Geol., 2014b, vol. 368, p. 54–62.

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

Onac B.P., Effenberger H.S., Wynn J.G., Povara I. Rapidcreekite in the sulfuric acid weathering environment of Diana Cave, Romania // Am. Mineral., 2013, vol. 98, p. 1302–1309.

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

Roberts A.C., Ansell H.G., Jonasson I.R. et al. Rapidcreekite, a new hydrated calcium sulfate-carbonate from the Rapid Creek area, Yukon Territory // Can. Mineral., 1986, vol. 24, p. 51–54.

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

Teehera K.B., Jungbluth S.P., Onac B.P. et al. Cryogenic minerals in Hawaiian lava tubes: a geochemical and microbiological exploration // Geomicrobiol. J., 2018, vol. 35, iss. 3, p. 227–241.

Walenta K., Dunn P.J. Camgasit, ein neues Calcium-Magnesiumarsenatmineral der Zusammensetzung $CaMg(AsO_4)(OH)\cdot 5H_2O$ von Wittichen im mittleren Schwarwald // Aufschluss, 1989, vol. 40, p. 369–372.

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

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

Zak K., Onac B., Persoiu A. Cryogenic carbonates in cave enviroments: A review // Quat. Int., 2008, vol. 187, iss. 1, p. 84–96.

Zak K., Skala R., Filippi M., Plasil J. Ikait – málo známy minerál zaledněnich jeskyni: vyskyt v občasném sezónnim zaledněni jeskyně Koda (Cesky kras) // Bulletin mineralogicko-petrologickeho oddeleni Narodniho muzea v Praze, 2010, No. 18/1, p. 109–115.

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

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

References

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

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

Andreychouk V., Galuskin E. Cryogenic formations of caves: introduction into problem. Speleologiya i Karstologiya [Speleology and Karstology], 2008, No. 1, p. 67–80 (in Russian).

Andreychouk V., Ridush B., Galuskin E. Cave Pionerka: conditions and specificity of cryogenic mineral formation. Speleologiya i Karstologiya [Speleology and Karstology], 2009, No. 2, p. 54–69 (in Russian).

Bazarova E.P., Kadebskaya O.I. Cryogenic mineral formations in the caves of Priolkhonie region (Western Pribaikalye). Earth's Cryosphere, 2019, vol. XXIII, No. 6, p. 7–15.

Vologodskiy G.P. Karst Irkutskogo amfiteatra [Karst of the Irkutsk Amphitheater]. Moscow, Nauka, 1975, 126 p. (in Russian).

Geologicheskaya karta SSSR masshtaba 1:200 000. Seriya Vostochno-Sayanskaya. List N-47-XV. Ob'yasnitel'naya zapiska [Geological map of the USSR, scale 1:200 000. East Sayan series. Sheet N-47-XV. Explanatory note]. M.M. Odintsov (Ed.). Moscow, Gosgeoltekhizdat, 1959, 60 p. (in Russian).

Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii. Masshtab 1:1 000 000. Seriya Angaro-Yeniseyskaya. List N-47 – Nizhneudinsk [State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1 000 000. Series Angara-Yenisey. Sheet N-47 – Nizhneudinsk]. St. Petersburg, Cartographic factory VSEGEI, 2012.

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

Losev A.I. Description of caves in the Irkutsk province. In: Trudy Vol'nogo Economicheskogo obshchestva [Proceedings of the Free Economic Society], pt LXVII, St. Petersburg, 1815, p. 137–157 (in Russian).

Savenko E.V. Mineral films on the ice in the caves. Peshchery. Perm [Caves. Perm], 1976, iss. 16, p. 21–24 (in Russian).

Filippov A.G. Bol'shaya and Malaya Nizhneudinskiye caves. In: Atlas of Caves of Russia. Moscow, Buki Vedi, 2019, p. 549–552 (in Russian).

Chersky I.D. Report on the study of the Nizhneudinskaya cave. In: Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Imperatorskogo Russkogo geograficheskogo obshchestva [Proceedings of the Siberian Branch of the Imperial Russian Geographical Society]. Irkutsk, 1876, vol. VII, No. 2–3, p. 78–112 (in Russian).

Chesnokov B.V., Sherbakova E.P., Nishinbaev T.P. Mineraly gorelykh otvalov Chelyabinskogo ugol'nogo basseyna [Minerals of burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin]. Miass, IMin UrB RAS, 2008, 139 p. (in Russian).

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

Andreychouk V., Galuskin E., Ridush B. Cryomineral formations from North Bukovinian Caves. In: 1st Int. Workshop on Ice Caves: Vol. of abstr. Milano, Italy, Univ. Milano, 2004, p. 36–37.

Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. et al. Rapidcreekite of anthropogenic origin – "korkinoite" from burnt mine dump in the Chelyabinsk coal basin, South Ural, Russia: crystal structure refinement, thermal behavior and spectroscopic characterization. J. Geosci., 2021, vol. 66, iss. 3, p. 147–156.

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

Kluge T., Affek H.P., Zhang Y.G. et al. Clumped isotope thermometry of cryogenic cave carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta, 2014a, vol. 126, p. 541–554.

Kluge T., Marx T., Aeschbach-Hertig W. et al. Noble gas concentration in fluid inclusions as tracer for the origin of coarse-crystalline cryogenic cave carbonates. Chem. Geol., 2014b, vol. 368, p. 54–62.

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

Onac B.P., Effenberger H.S., Wynn J.G., Povara I. Rapidcreekite in the sulfuric acid weathering environment of Diana Cave, Romania. Am. Mineral., 2013, vol. 98, p. 1302–1309.

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

Roberts A.C., Ansell H.G., Jonasson I.R. et al. Rapidcreekite, a new hydrated calcium sulfate-carbonate from the Rapid Creek area, Yukon Territory. Can. Mineral., 1986, vol. 24, p. 51–54.

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

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

Walenta K., Dunn P.J. Camgasit, ein neues Calcium-Magnesiumarsenatmineral der Zusammensetzung $CaMg(AsO_4)(OH)\cdot 5H_2O$ von Wittichen im mittleren Schwarwald. Aufschluss, 1989, vol. 40, p. 369–372.

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

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

Zak K., Onac B., Persoiu A. Cryogenic carbonates in cave enviroments: A review. Quat. Int., 2008, vol. 187, iss. 1, p. 84–96.

Zak K., Skala R., Filippi M., Plasil J. Ikait – málo známy minerál zaledněnich jeskyni: vyskyt v občasném sezónnim zaledněni jeskyně Koda (Cesky kras). Bulletin mineralogicko-petrologickeho oddeleni Narodniho muzea v Praze, 2010, No. 18/1, p. 109–115.

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

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

Поступила в редакцию 11 января 2023 г.,
после доработки – 14 марта 2023 г.,
принята к публикации 28 апреля 2023 г.