

**О.Я. Червяцова, А.С. Пахунов****Нитевидные микрокристаллы кальцита и их роль в формировании спелеотем в различных гипергенных условиях (на примере пещеры Шульган-Таш, Южный Урал)**

Червяцова О.Я., Пахунов А.С. Нитевидные микрокристаллы кальцита и их роль в формировании спелеотем в различных гипергенных условиях (на примере пещеры Шульган-Таш, Южный Урал) // Спелеология и карстология, - № 11. – Симферополь. – 2013. – С. 5-20.

Резюме: В статье приводятся результаты исследований минеральных отложений, сложенных нитевидными микрокристаллами кальцита, в пещере Шульган-Таш. Приводятся данные по распространению, морфологическим особенностям, минеральному и микроэлементному составу, микрокристаллическому строению отложений этого типа. Отмечено, что при определенных микроклиматических условиях, кроме хорошо известного в пещерах мондмилха типа «люблинит», из нитевидных микрокристаллов формируются твердые отложения – кораллоиды и плотные коры, по структуре подобные микритовым известнякам.

Ключевые слова: минералогия пещер; нитевидные кристаллы кальцита; мондмилх; микроклимат пещер; Южный Урал; пещера Шульган-Таш (Капова).

Червяцова О.Я., Пахунов А.С. Ниткоподібні мікрокристали кальциту і їх роль у формуванні спелеотем в різних гіпергенних умовах (на прикладі печери Шульган-Таш, Південний Урал) // Спелеология і карстология, - № 11. - Симферополь. - 2013. - С. 5-20.

Резюме: У статті наводяться результати досліджень мінеральних відкладень, складених ниткоподібними мікрокристалами кальциту, у печері Шульган-Таш. Наводяться дані щодо поширення, морфологічних особливостей, мінерального і мікроелементного складу, мікрокристалічної будови відкладень цього типу. Відзначено, що за певних мікрокліматичних умов, окрім добре відомого в печерах мондмільха типу «люблінит», з ниткоподібних мікрокристалів формуються тверді відкладення - кораллоїди і щільні кори, за структурою подібні микритовим вапнякам.

Ключові слова: мінералогія печер; ниткоподібні кристали кальциту; мондмільх; мікроклімат печер; Південний Урал; печера Шульган-Таш (Капова).

Chervyatsova O.Ya., Pahunov A.S. The role of fiber calcite micro-crystals in the formation of speleothems under different supergene conditions (on the example of the Shulgan-Tash Cave, the South Urals) // Speleology and Karstology, - № 11. – Simferopol. – 2013. - P. 5-20.

Abstract: Speleothems composed of fiber micro-crystals of calcite have been investigated in the Shulgan-Tash cave. The data are presented on the distribution, morphological characteristics, mineral and trace element composition, microcrystalline structure of the fiber micro-crystals. It is noted that in certain microclimatic conditions, besides well known moonmilk of the "lublinit" type, coralloids and thick crusts can be formed out of the fiber micro-crystals.

Key words: cave mineralogy; needle fibre calcite; moonmilk; cave microclimate; South Urals; cave Shulgan-Tash (Kapova).

ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные кристаллы (игольчатые кристаллы, вискеры, фибриллы, «усы») обладают крайне неравновесной формой: в типичном случае имеют диаметр порядка 1 мкм, а отношение длины к диаметру обычно превосходит 10, т.е. доля поверхностной энергии у них значительно выше, чем у массивных кристаллов (Гиваргизов, 1977). Нитевидные кристаллы

широко распространены в горных породах и известны для следующих групп минералов: самородные элементы, сульфиды и их аналоги, галогениды, оксиды и гидроксиды, кислородсодержащие соли, органические соединения, силикаты (Малеев, 1970). Впервые состояние кальцита в форме игольчатого (нитевидного) кристалла было обнаружено Гесснером в 1555 году (Gesner 1555, цит. по Cailleau, 2009) в составе вторичных карбонатных отложений (спелеотем) карстовой пещеры, имевших пластичное состояние, названное им 'moonmilk' (лунное молоко), что стало устоявшимся термином. Нитевидные кристаллы кальцита широко распространены в пустотах и трещинах в различных типах почв на карбонатных почвообразующих породах (Ould, 1994;

О.Я. Червяцова^{1*}, А.С. Пахунов²

¹ ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш», Республика Башкортостан, д. Иргизлы;

² Conscience Lab, г. Москва, Россия.

* Корреспондующий автор: E-mail: e-mail kittary@yandex.ru

Cailleau et al., 2009). В англоязычной литературе для обозначения нитевидных кристаллов кальцита применяются термины: *fiber calcite crystals*, *needle fibre calcite* (NFC). Для вторичных минеральных отложений пещер нитевидные кристаллы кальцита в основном описываются в составе мондмилха карбонатного состава. Мондмилх (лунное молоко, moonmilk, mondmilch) – термин, используемый для описания агрегатного состояния сильно гидратированных микрокристаллических веществ различного состава, находящихся в пластичном вязком состоянии. Для мондмилха характерна тиксотропия, то есть способность обратимо разжижаться при наложении нагрузки (Мазина и др., 2010). Около 95% отложений мондмилха в пещерах представлено карбонатами, остальные 5% представлены сульфатами, фосфатами, силикатами (Chirienco, 2004). Для наиболее распространенного в пещерах карбонатного карста мондмилха, сложенного нитевидными микрокристаллами кальцита, применяется наименование «люблинит» (Hill, Forti, 1997), по аналогии с войлокоподобным тонкоигольчатым кальцитом из Люблина (Малеев, 1970).

Морфологическая классификация нитевидных кристаллов кальцита и ассоциированных с ними поликристаллических агрегатов предложена в работе Е. Верречиа (Verrecchia et al., 1994) по результатам исследований почвенных образцов (рис. 1). Авторами выделены: монокристаллические гладкостенные стержни с округлым сечением и тупыми концами, имеющие отношение длины к ширине $> 6:1$, с размерами 0,5-2 мкм в ширину и > 10 мкм (тип М), связанные друг с другом по длинной стороне кристаллы типа М (подтипы МА1 – МА4), монокристаллы и их связки с вторичными зубчатыми кристаллическими обрастаниями по краям (подтипы МБ1 – МБ3), поликристаллические цепочечные агрегаты, образованные нарастанием на стержни ромбоздров кальцита, имеющие размеры 100-500 мкм в длину и > 5 мкм в ширину (типы Р1 – Р3).

Согласно литературным данным (Шуменко С.И., 1978; Danielli, 1983; Onac et al., 1995; Borsato et al., 2000; Chirienco, 2004; Cañaveras J. et al., 2006; Perrone-Vogt et al., 2006; Curry et al., 2009; Мазина и др., 2010; Baskar et al., 2011) кальцитовый мондмилх в большинстве карбонатных пещер по всему миру, по данным электронной сканирующей микроскопии, имеет схожую микроструктуру и сложен кальцитовыми фибриллами и ассоциированными с ними поликристаллическими цепочечными агрегатами, как правило, состоящими из кристаллов ромбоздрического габитуса.

Микроморфология большинства частиц из исследованных образцов мондмилха типа «люблинит» довольно хорошо описывается согласно предложенной классификационной модели (Рисунок 1), преобладают следующие морфологические типы: М, МА1, МА3, МБ1, МБ2, Р2, Р3. Морфологическая идентичность кристаллов, выделенных из поверхностных почв и мондмилха пещер типа «люблинит», позволяет судить об общих механизмах их формирования. Иногда приводится разделение фибрилл по размеру (Chirienco, 2004): микрофибриллы (> 1 мкм в длину) и нанофибриллы

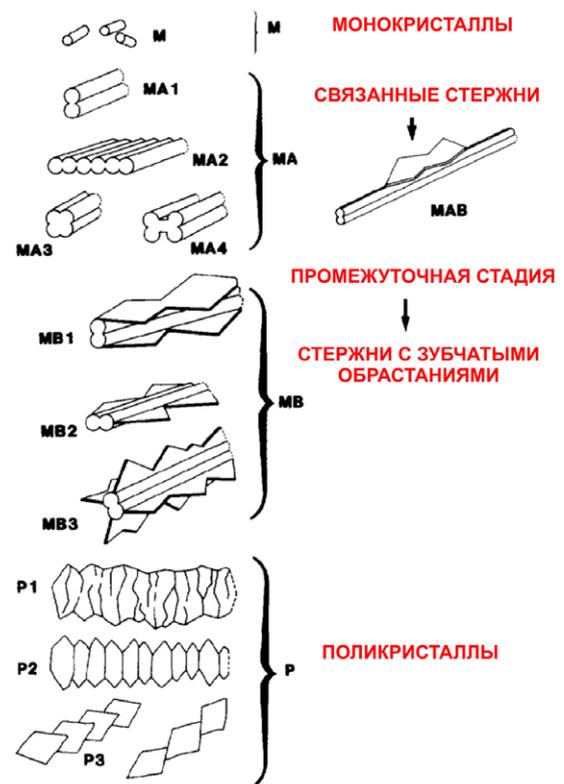


Рис. 1. Морфологическая классификация нитевидных кристаллов кальцита (по Verrecchia et al., 1994)

(< 1 мкм). Также в большинстве образцов мондмилха выделяются так называемые филаменты – скрученные, разветвляющиеся и переплетенные друг с другом нити субмикронной толщины, которые обычно интерпретируют как кальцификаты грибов грибов или бактериальных колоний. Содержание воды в образцах составляло в среднем от 70 до 96% от общего веса, в большинстве описанных случаях присутствовал органический углерод. Немногочисленные данные о химическом составе воды, содержащейся в мондмилхе, показывают ее слабое пересыщение по отношению к карбонату кальция (Borsato et al., 2000, Frisia et al., 2000), что находит отражение в облике поликристаллов, чаще всего представляющих собой уплощенные тупые ромбоздры с признаками медленного послойного роста (Onac et al., 1995).

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТРАКТОВКИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА

Трактовки о биогенном происхождении нитевидных кристаллов кальцита и мондмилха типа «люблинит» условно можно разделить на две группы. К первой группе относятся предположения о том, что микроорганизмы за счет удаления углекислоты из раствора в процессе своего дыхания смещают карбонатное равновесие раствора в сторону пересыщения, что делает возможным кристаллизацию. В лабораторных опытах с культурами микроорганизмов, выделенных из мондмилха 3-х пещер в Уэльсе (Danielli, 1993), пещеры Cataract (США, Аляска) (Curry et al., 2009), пещеры Mawmluh (Индия) (Baskar et

al., 2011), было показано, что часть бактериальных культур способна к кристаллизации кальцита *in vitro*, в селективных средах, содержащих соли кальция. Во всех трех случаях были получены схожие результаты по морфологии выросших агрегатов – сферические или полусферические радиально-лучистые агрегаты с плотно упакованными кристаллами. При этом Даниели был сделан вывод, что накопление кальция и кристаллизация кальцита происходит в бактериальных капсулах (Danielli, 1983). Согласно другой гипотезе, клетки и колонии микроорганизмов являются затравками для кристаллизации кальцита или же выступают в роли органической матрицы, ограничивающей пространство роста кристалла и контролирующей его форму (псевдоморфозы по биологическому объекту). В роли органической матрицы рассматриваются гифы мицелиальных грибов (Verrecchia et al., 1994; Ould, 1994; Cailleau et al., 2009) или актинобактерий (Cañaveras et al., 2006).

Стратификация морфологических типов кристаллов по разрезу отложений мондмилха, связываемая авторами с несколькими стадиями гипергенной трансформации первичных фибрилл, показана в работах по пещере Альтамира (Cañaveras et al., 2006; Sanchez-Moral et al., 2012). Поверхностный слой агрегата состоял из гладкостенных стержней (фибрилл), оплетенных гифами микроорганизмов. Промежуточный слой представлял собой обломки фибрилл, иногда с зубчатыми нарастаниями. Нижний слой, погруженный в раствор, был сложен поликристаллами (цепи ромбоэдров). При этом специальные исследования (изотопный состав по $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, концентрация кислорода, RNA/DNA-анализ) по разрезу показали, что наибольшая микробная активность наблюдалась на начальных стадиях его формирования (в верхнем слое), а нижних слоях она уменьшалась (Sanchez-Moral et al., 2012).

Другие авторы интерпретируют формирование мондмилха с точки зрения неорганического осаждения. Борсато с соавторами (Borsato et al., 2000) отметили, что гибкие и жесткие фибриллы в крупных залежах мондмилха в пещерах итальянских Альп – одинокие и бездефектные кристаллы кальцита. По аналогии с лабораторным выращиванием вискеров по механизму VLS (пар – жидкость – кристалл), описанному Е.И. Гиваргизовым в 1977 году (Гиваргизов, 1977), авторы предположили, что однонаправленный рост бездефектного нитевидного кристалла кальцита протекает по схожему механизму.

Отмечалось, что микроклиматические условия в пещерах (в частности, особенности вентиляции полостей) влияют на динамику осаждения минеральных фаз путем создания локальных термодинамических условий (Onac et al., 1995). На основании данных мониторинга изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) кристаллов кальцита и воды, слагающих мондмилх, Д. Лацел с соавт. показали, что формирование мондмилха в пещере Cavepe de l'Ours (Канада) управляется сезонной сменой режима циркуляции воздуха в пещере: на участках его отложений в зимнее время наблюдается 100%-ная влажность воздуха и выпадает химически активный конденсат; в летнее время влажность снижается, что

запускает кристаллизацию на испарительном барьере (Lacelle et al., 2004).

По результатам исследований в итальянских (Альпы) и в ирландских пещерах (10 объектов) С. Фриси с соавт. установили, что нитевидные кристаллы растут при постоянном увлажнении, из слабо-пересыщенных растворов, предположительно через механизм винтовых дислокаций (Frisia et al., 2002). В диссертационной работе по мондмилху французской пещеры Ласко (Berrouet, 2009) в генетической трактовке автор большое значение уделяет миграции флюидов в матриксе известняка при термодинамическом дисбалансе между атмосферой пещеры и вмещающими породами (капиллярная термодиффузия). Предполагается, что с ростом нитевидных кристаллов кальцита была связана т.н. «белая болезнь» палеолитических рисунков Ласко в 1960-х годах.

Таким образом, несмотря на продолжительные исследования мондмилха типа «люблинит» (с 1555 года), проблема генезиса первичных кальцитовых кристаллических фибрилл до сих пор остается окончательно не разрешенной. Но дальнейшая их трансформация в поликристаллические сростки и накопление сильно гидратированной массы объясняется физико-химическими условиями, наблюдающимися в пещерах (медленным постоянным притоком слабопересыщенных вод, стабильными микроклиматическими условиями).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА И МОНДМИЛХА В ПЕЩЕРЕ ШУЛЬГАН-ТАШ

Несмотря на широкое распространение отложений мондмилха в пещерах Урала, он специально не рассматривался в литературе, за исключением нескольких пещер Пермского края (Лобанов и др., 1999; Мазина и др., 2010). По данным Ю.В. Соколова (персональное сообщение 2013), значительные скопления мондмилха отмечены в 39 пещерах Республики Башкортостан, большинство из которых заложено в известняках верхнего девона и нижнего карбона. Местные жители некоторых районов Башкортостана называют мондмилх пещер «ташмай» (в переводе, «каменное масло») и, веря в его целебные свойства, употребляют в пищу.

Пещера Шульган-Таш (Капова) расположена в Бурзянском районе Республики Башкортостан, в бассейне реки Белой, на территории одноименного государственного природного заповедника. Она заложена в массиве, сложенном нижнекаменноугольными визейско-намюрскими хемогенными известняками (C_1v), и развита вдоль оси Шульганской синклинали, имеет трехэтажное строение, протяженность 3045 м, общую амплитуду – 165 м и объем – 155610 м³. Фреатические полости пещеры глубинной циркуляции изучены до глубины 82 м от поверхности, намного глубже уровня реки Белой (Ляхницкий, 1999, 2013). Первое упоминание о наличии пластичных карбонатных спелеотем в пещере было сделано П.И. Рычковым в 1760 году: «По стенам сверху усмотрена водяная мокрота, которая, сгущаясь

на стенах, в некоторых местах была еще мягка, и собирали ее руками наподобие самого белого творога, или чистой твореной извести» (Рычков, 1760).

При специальных наблюдениях в пещере, проведенных в 2013 году в рамках работы Южно-Уральской археологической экспедиции МГУ под руководством к.и.н. В.С. Житенёва, было выявлено широкое макроморфологическое разнообразие субазральных спелеотем, представленных или покрытых нитевидными микрокристаллами кальцита (далее – NFC). Наблюдения, проведенные на месте с помощью цифровой фотокамеры с макрообъективом, показали, что характерные для пещеры молочно-белые отложения на стенах и потолках, которые обычно трактовались как натечные коры, покрыты тысячами тончайших минеральных иголочек, образующих сферолитоподобные ансамбли радиально-лучистого роста (рис. 2). Площадь внутренних поверхностей пещеры, покрытых отложениями данного типа, составляет около 30-40% от общей площади. На рис. 3 показаны фотографии распространенных в пещере макроформ, а на рис. 4

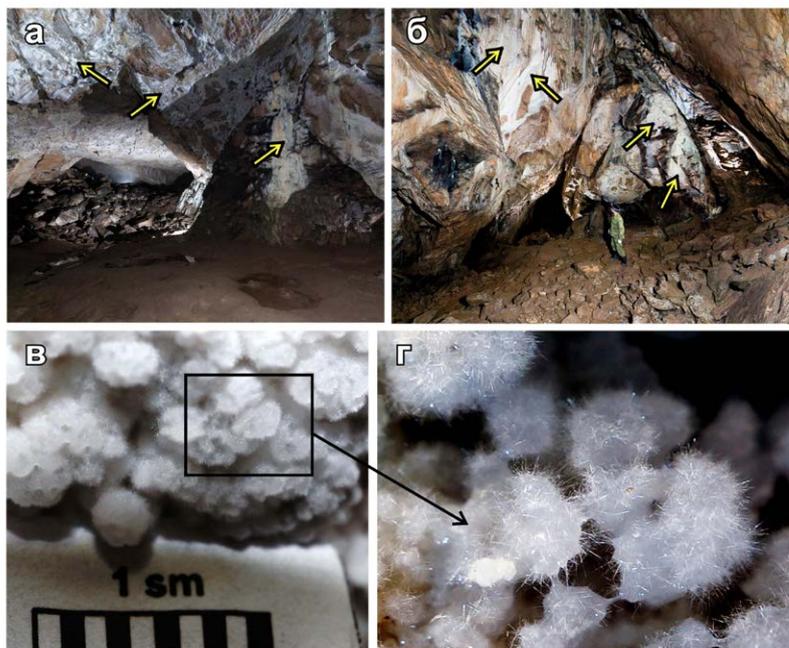


Рис. 2. Нитевидные кристаллы кальцита (фибриллы) в пещере Шульган-Таш: а) зал Знаков; б) зал Верхний (белые области на стенах и сводах), в, г) макрофотографии из зала Знаков

– их местоположение на плане системы полостей. Наиболее распространенная форма нахождения NFC в пещере – точечные ансамбли радиально-лучистого роста (сферулы) до 1 см в диаметре в

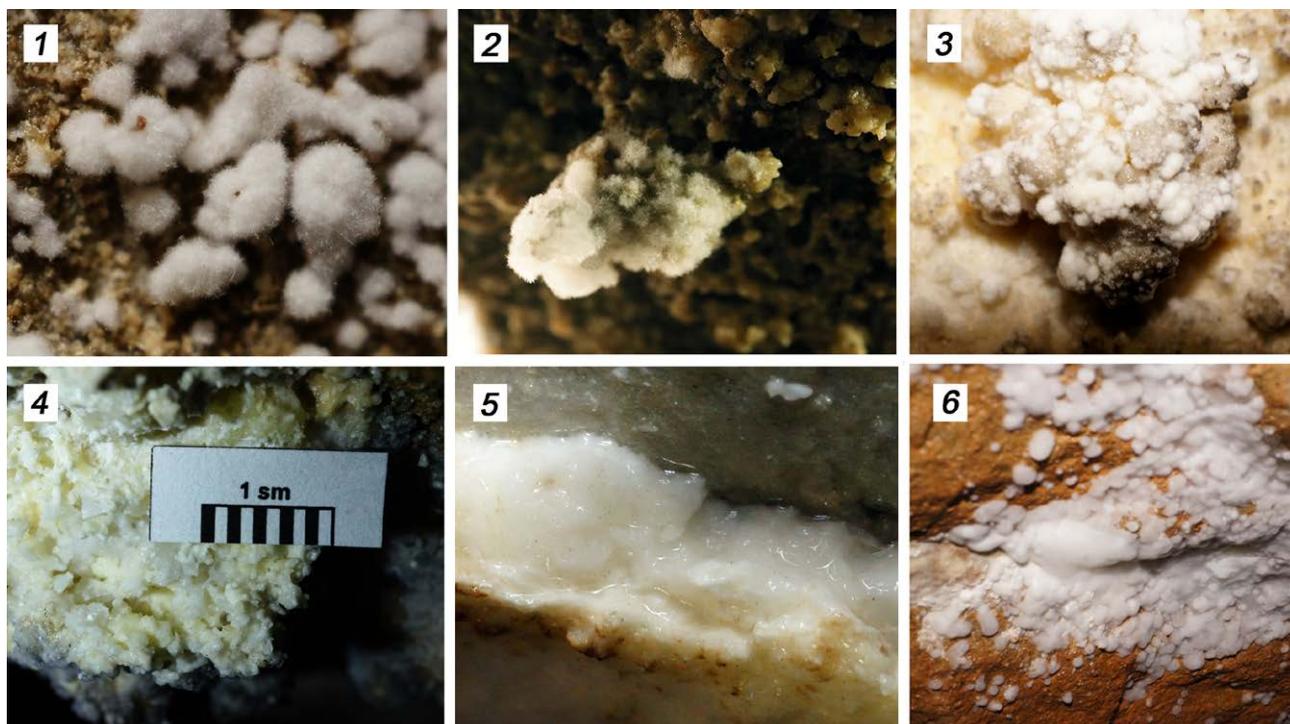


Рис. 3. Спелеотемы, сложенные нитевидными кристаллами кальцита: 1) ансамбли радиально-лучистого роста (cottonball), зал Купольный; 2) «рыхлый кораллоид» с шапкой фибрилл, зал Знаков; 3) твердая фарфоровидная «сферолитовая» кора, покрытая NFC, зал Знаков; 4) мондмилх с 3-мя твердыми прослойками, зал Хаоса; 5) мондмилх, запечатанный под твердой кальцитовой корочкой, зал Верхний; 6) классический мягкий сильно гидратированный мондмилх, зал Хрустальный

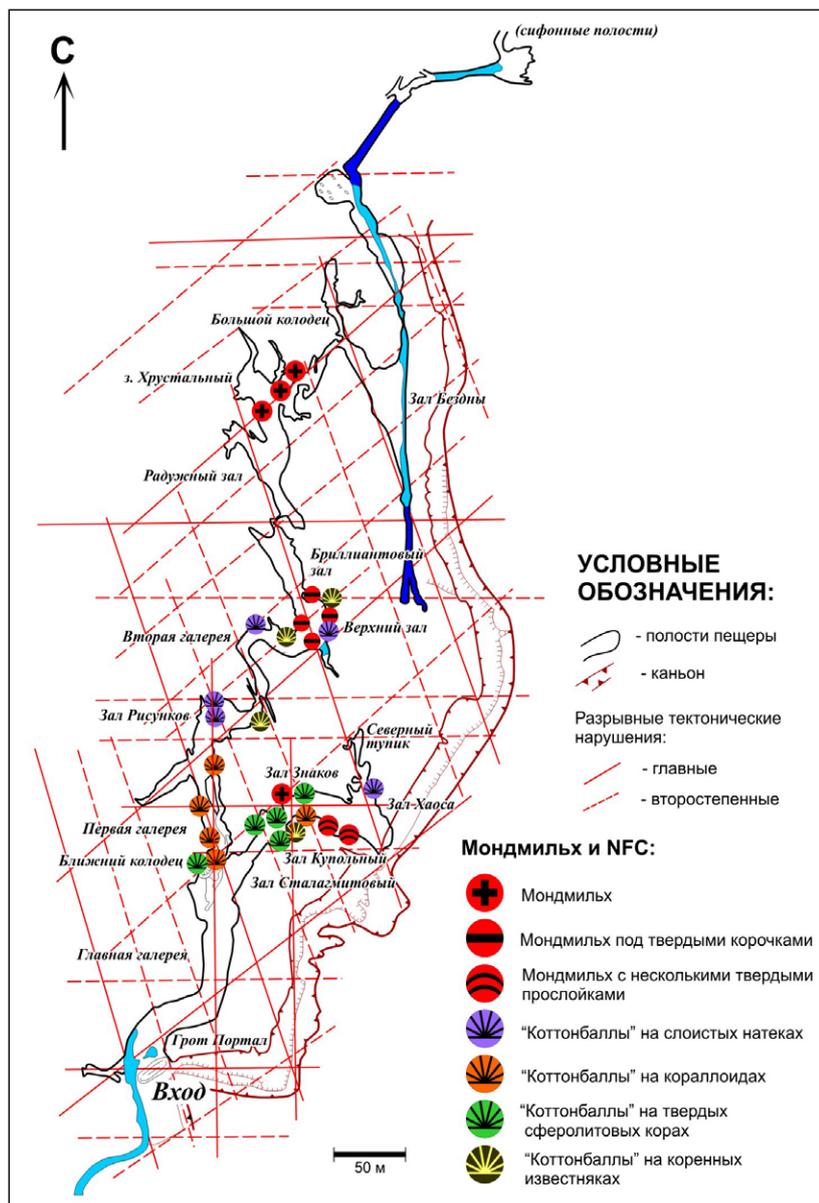


Рис. 4. Распространение минеральных агрегатов, сложенных нитевидными кристаллами кальцита (NFC) в пещере Шульган-Таш. Топографическая основа и тектоническая схема по Ю.С. Ляхницкому (Ляхницкий, 1999)

виде белых пушистых шариков (см. рис. 3 – 1), встречающиеся практически во всех частях пещеры и на всех субстратах (коренной известняк, пленки глинистых отложений, кальцитовые коры, глинистые отложения пола). Как правило, во внутренней части сферул имеется капля воды, удерживаемая за счет сил поверхностного натяжения.

В зарубежной литературе такая форма носит образное наименование «cottonball», что переводится как «хлопковый шарик» (Hill, Forti, 1997, Curry et al., 2009), и ее можно трактовать, как базовую в формировании спелеотем, сложенных NFC. В пещере Шульган-Таш имеются две твердые формы спелеотем, тесно ассоциированные с NFC. Первая – это белые или слегка желтоватые плотные фарфоровидные коры с бугорчатой поверхностью (рис. 3-3),

мощностью до 2-3 см, без какой-либо выраженной зональности в разрезе, характерной для классических слоистых натечных кор. Такие коры в пещере Шульган-Таш широко распространены в залах Купольный, Знаков, Верхний; исторически сложившееся их наименование – «сферолитовые коры». Вторая форма, условно названная нами «рыхлыми кораллоидами», распространена в Купольном зале, в ближней части зала Знаков, в Первой галерее. Кораллоиды – общее название для нодулярных, глобулярных, гроздьевидных и кораллоподобных спелеотем (Hill, Forti, 1997). Описываемые агрегаты макроскопически представляют собой обособленные кораллоидные выступы на стенах, слабо сцементированной тонкозернистой структуры, легко разрушаемые при надавливании, покрытые в верхней части «шапкой» NFC (рис. 3-3). В зале Верхний на северо-восточной стене была встречена необычная композиция мондмилха, запечатанного под твердой фарфоровидной корочкой кальцита мощностью до 0,5см (рис. 3-5). Классический мондмилх (гомогенные, сильно гидратированные пластичные отложения) встречается в Новом районе пещеры (залы Хрустальный, Горного короля), редко – в трещинах в зале Знаков (рис. 3-6). Впервые он изучался в 2009 году, по результатам рентгеновской дифрактометрии, сложен чистым кальцитом (Потапов и др., 2013).

МИКРОКЛИМАТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕЩЕРЫ

Известно, что микроклиматические особенности карстовых полостей часто контролируют условия аутигенного минералообразования в них. Пещера Шульган-Таш расположена в пределах горнолесной зоны Южного Урала, находящейся в атлантико-континентальной климатической области умеренного пояса. Среднегодовая температура составляет 1,2°C, максимальная – 31,0°C, минимальная – 41,5°C. Средняя продолжительность безморозного периода – 90-100 дней. Сумма осадков за год колеблется от 374 до 762 мм.

Микроклиматический режим пещеры определяется большим объемом и амплитудой пустот, задействованных в циркуляции воздуха, и активным переносом тепла с водными потоками. Глубина

Таблица 2

Распространение нитевидных кристаллов кальцита и ассоциированных с ними спелеотем в пещере Шульган-Таш в зависимости от микроклиматических условий

Полость	Расстояние от входа, м	Глубина заложения, м	Температура, °С		Отн. влажность, %			Интенсивность вентиляции	Спелеотемы с нитевидными кристаллами*
			Aveg XII-III	Aveg V-IX	C _v %	Aveg XII-III	Aveg V-IX		
Главная галерея	0 – 140	45	-5,5	12,4	124	94	74	197	Не обнаружены
Сталагмитовый зал	170	60	0,8	12,4	73	97	96	8	Не обнаружены
Купольный зал	210	60	4,3	6,8	21	97	100	2	
Зал Знаков	240	55	5,9	6,7	59	100	100	0	
Зал Хаоса, средняя часть	280	40	6,4	6,6	3	100	100	0	
Зал Хаоса, дальняя часть	300	30	5,5	6,6	3	100	100	0	
Ступенчатая галерея	165	50	3,7	13,8	52	94	90	13	Не обнаружены
Первый колодец	180	40	5,5	8,6	20	89	100	5	
Начало Первой галереи	200	26	7,0	7,7	5	94	100	3	
Середина Первой галереи	217	35	7,3	7,5	2	99	100	0	
Зал Рисунков	280	30	7,3	7,3	1	100	100	0	
Середина II галереи	350	37	7,2	7,1	1	100	100	0	
Зал Храм	430	21	7,0	6,9	1	100	100	0	
Зал Верхний	440	15	7,0	6,9	1	100	100	0	
Зал Бриллиантовый	480	53	6,6	6,4	3	100	100	0	Не обнаружены
Зал Хрустальный	600	33	6,2	6,2	0	100	100	0	
Зал Бездны	740	90	6,4	6,5	0	100	100	0	Не обнаружены

* обозначения см. рис. 3. В квадратные скобки помещены второстепенные по распространению формы

равной температуре нейтрального слоя горных пород, составляющей для Южного Урала $6,0^{\circ}\text{C}$ (Фролов, 1968). Средняя продолжительность периода зимнего типа воздухообмена составляет 170 суток, а летнего – 190 суток. По результатам наблюдений с 2007 года, смена летнего на зимний режим происходит в первой декаде ноября, а зимнего на летний – в четвертой декаде апреля или в первой декаде мая. Условия переноса воздуха, тепла и влаги в пещере иллюстрируются площадными наблюдениями по ключевым створам (см. Таблицу 1).

В целом, конвективный воздухообмен первого этажа и Ступенчатой галереи осуществляется по замкнутому принципу – в сечении полостей выделяются два потока, посезонно меняющих направление. Частью пещеры, характеризующейся наибольшей интенсивностью теплопереноса, является Главная и Ступенчатая галереи. Видно, что зимой и летом потоки тепла в этой части практически равны между собой, так как к этому времени ввиду активной вентиляции теплообменный слой горных пород уже успевает принять температуру воздушных потоков, активное накопление тепла наблюдается только весной – в начале лета. В залы за ходом Горло проникает не более 3% воздуха в теплое время и 6% – в холодное время. Расходы втекающего и вытекающего на первый этаж потоков воздуха практически равны между собой, что свидетельствует о замкнутом характере полостей. В Ступенчатой галерее активная циркуляция воздуха отмечается только в теплое время года – что объясняется ее восходящей конфигурацией.

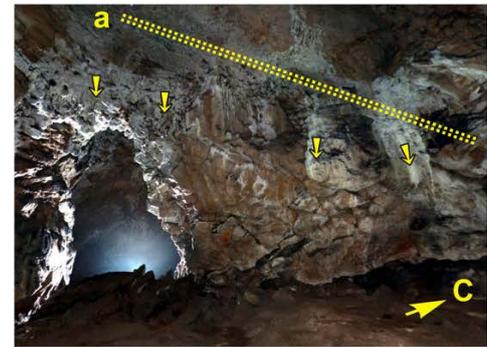
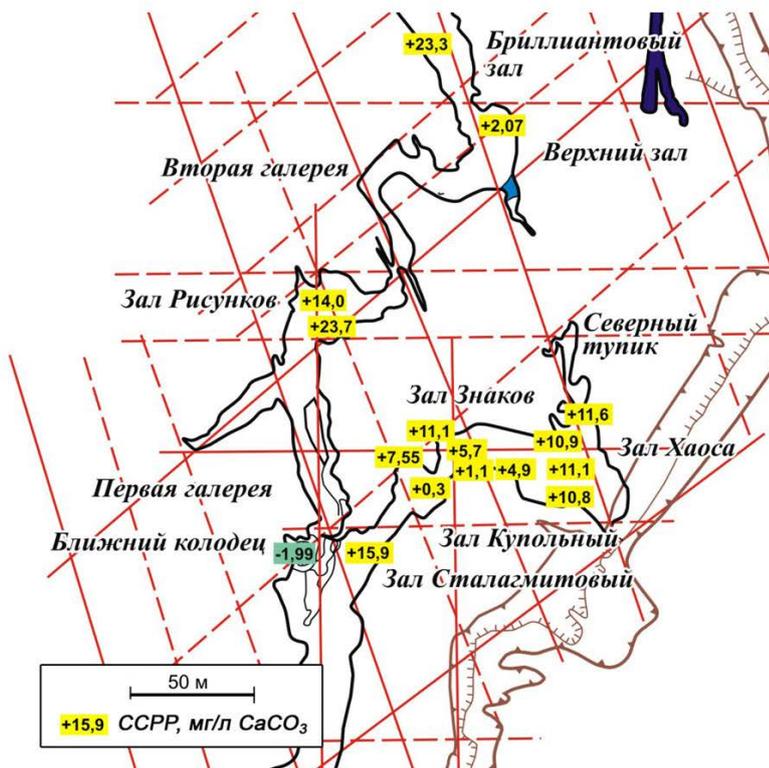
В холодное время года через наблюдательные створы галереи двигался слабый восходящий воздушный поток из залов, расположенных за ходом Горло, и уходил на второй этаж. В сечении створа Верхние ворота (вход на второй этаж) наблюдается однонаправленная тяга воздуха, что свидетельствует о наличии проницаемости по трещинам в зоне аэрации (предположительно, над залами Храм и Верхний). На Арке зала Рисунков присутствуют оба потока воздуха, но в летнее время расход потока, выходящего наружу, значительно преобладает над тем, что идет в пещеру (зимой – наоборот). Наличие дополнительного внутреннего круговорота воздуха между залами второго этажа (Перекресток – Верхний), возможно, объясняется неравномерностью глубин заложения и разной экспозицией склонов массива. Дальняя часть пещеры (залы Бриллиантовый и Новый район) характеризуются замедленным воздухообменом. Основной перенос тепла в этой части пещеры связан с водными потоками (ручей в Озерном ходу, речка Подземный Шульган). Здесь наблюдается температура воздуха около $6,6\text{--}5,9^{\circ}\text{C}$, что близко к температуре нейтрального слоя. Данные по температурному и влажностному режимам пещеры (по ряду наблюдений за 2012 год) и их связи с распространением нитевидных кристаллов кальцита приводятся в Таблице 2. Наиболее амплитудные колебания температуры и влажности воздуха с наибольшими коэффициентами вариации отмечены в ближней части пещеры – в Главной и Ступенчатой галереях, характеризующихся интенсивной циркуляцией воздушных масс.

В ближних частях не выявлено спелеотем с нитевидными кристаллами. Наименьшая зимняя температура, при которой появляются NFC, составляет около 4°C . Для залов «переходной» зоны характерно максимальное морфологическое разнообразие отложений, связанных с NFC, что можно объяснить с точки зрения микроклиматического режима, т.к. сложная конфигурация полей температуры и влажности, вертикальные градиенты, значительные скорости потоков воздуха, очаги конденсации создают мозаичный набор микрофаций. «Рыхлые кораллоиды» являются достоверно микроклиматически-обусловленной формой. Они отмечены только на тех участках, где на протяжении всего года наблюдаются положительные температуры, но присутствуют колебания относительной влажности воздуха – то есть возникают испарительные условия (до зала Знаков на первом этаже и середины Первой галереи на втором этаже). Мондмилх в большом количестве образуется исключительно на участках со стабильными микроклиматическими условиями и постоянной 100%-ой влажностью воздуха. Твердые фарфоровидные коры (рис. 3-3) с нитевидными кристаллами тяготеют к фациям с интенсивным воздухообменом. На участках, где происходит площадное выпадение конденсата (поверхности, покрытые росой) – никакого современного минералообразования не наблюдается, что объясняется агрессивностью конденсатных вод (Дублянский и др., 2001) по отношению к карбонатным породам.

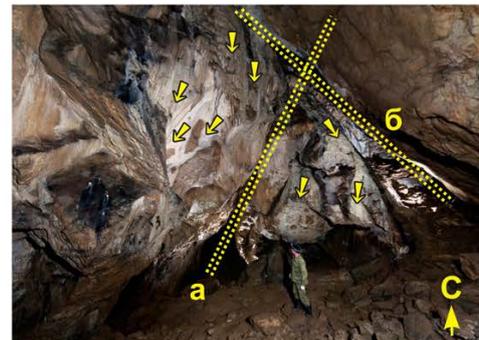
ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Некоторые авторы указывают на роль медленно стекающих инфильтрационных вод в отложении NFC и мондмилха (Андрейчук, 1992; Moore и др., 1997; Borsato et al., 2000 и др.). В качестве основных проводников инфильтрационных вод в полости пещеры Шульган-Таш выступают разрывные (дизъюнктивные) тектонические нарушения. Тектонические особенности блока, вмещающего пещеру, изучались Ю.С. Ляхническим (Ляхницкий, 1999). Системы тектонических нарушений, проявленные в районе пещеры, типичны для Южного Урала – это субмеридиональные, широтные и диагональные круто падающие дизъюнктивы.

Гидрохимические наблюдения по инфильтрационным водам пещеры выполнялись нами в апреле – мае 2013 года. Все определения проводились в максимально короткие сроки – в течение нескольких часов после выноса пробы в условиях полевого стационара заповедника «Шульган-Таш». При транспортировке проб в теплое время года пользовались изотермическим контейнером. Температуру воды измеряли с помощью ртутных и электронных термометров. Определение pH проводили с помощью pH-метра Sartorius PB, массовые концентрации ионов гидрокарбоната, кальция, магния, хлорида, нитрита и нитрата – общепринятыми титрометрическими и фотоколориметрическими методами. По результатам наблюдений pH проанализированных проб составлял от 7,53 до



а) субмеридиальное нарушение



а) Нарушение основной системы (прост. 160°, пад. 80-90° к ЮЗ); б) нарушение системы северо-восточного простирания (по Ю.С. Ляхницкому, 1999)

Рис. 6. Потенциал осаждения кальцита (ССРР, в мг/л CaCO_3) из инфильтрационных вод и локализация зон роста нитевидных кристаллов кальцита вблизи секущих тектонических нарушений, являющихся проводниками инфильтрата (стрелками показано направление стока пленочных растворов)

8,42, что соответствует слабощелочной реакции; содержание гидрокарбоната от 106 до 366 мг/л, хлоридов от 3,56 до 8,9 мг/л, кальция от 29 до 105 мг/л, магний был обнаружен только в 50% проб в количестве до 16 мг/л. Нитриты чаще всего отсутствовали, а нитраты обнаруживались в небольших концентрациях (0,5-6 мг/л). Наибольшая минерализация инфильтратов была отмечена в дальних частях пещеры (от зала Бриллиантовый до зала Бездны), что объясняется наибольшей глубиной заложения полостей. Снижение минерализации отмечено для ближних частей пещеры и, видимо, отражает примесь конденсационных вод. Расчет показателей карбонатного равновесия, в частности, величины потенциального осаждения кальцита (ССРР) производился в программе Aqion 3.5.1. Результаты расчета приводятся на рис. 6. Видно, что инфильтрационные воды (за исключением одной точки в Ближнем большом колодце) пересыщены и способны к отложению кальцита – пересыщение от 0,3 до 23,7 мг/л CaCO_3 .

В зонах активного развития NFC (Залы Купольный, Знаков, Верхний) наблюдаются наименьшие значения значения пересыщения инфильтрационных растворов – до 11 мг/л CaCO_3 . Это наблюдение иллюстрируется точками в зале Верхний (пересыщение 2,07 мг/л, максимальное развитие NFC) и расположенной рядом – в средней части зала Бриллиантовый (пересыщение 23,3 мг/л – отложение исключительно твердых спелеотем). Тем самым, полученные результаты

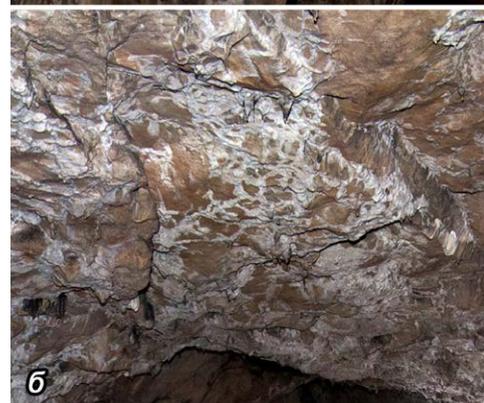


Рис. 7. Приуроченность развития NFC к трещинам, оперяющимся разрывные тектонические нарушения: 1) зал Храм; 6) зал Хаоса

согласуются с наблюдениями по пещерам Итальянских Альп (Borsato et al., 2000) и показывают, что отложение NFC происходит из слабопересыщенных растворов.

Влияние интенсивности и цикличности водопритока на рост NFC нуждается в специальном изучении. Отмечено, что в пещере Шульган-Таш они растут на поверхностях, постоянно увлажненных пленочной влагой. Приуроченность развития NFC к сети трещин дробления, опережающих тектонические нарушения (см. рис. 7), указывает на подачу питающего раствора из субстрата при медленном просачивании инфильтратов. При этом в осевых частях трещин, как правило, образуются твердые спелеотемы (сталактиты, натечные флаги), а рост NFC приурочен к ореолам диффузного растекания пленочных растворов, что наталкивает на мысль об участии в их образовании капиллярных эффектов матрикса известняка.

ФАЗОВЫЙ И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ NFC

Фазовый состав образцов из пещеры (мондмилых из зала Верхний, перекрывающая его твердая корочка, «рыхлый кораллоид» из зала Знаков) был определен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия). По результатам рентгеновской дифрактометрии (рис. 8), образцы сложены кальцитом с примесью кварца в мондмилых и кораллоиде (0,77 и 0,28%). Микроэлементный состав изучался методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП) на спектрометре Xseries 2 (Thermo Scientific, США). Для сравнительной характеристики были проанализированы 5 образцов: коренной известняк, «рыхлый кораллоид» из зала Знаков, натечный флаг из зала Верхний (расположенный по соседству с мондмилыхом и приуроченный к той же питающей

структуре), кальцитовая корка, перекрывающая мондмилых и сам мондмилых из зала Верхний (Таблица 3).

Данные анализа показывают, что концентрации микроэлементов и редкоземельных элементов (РЗЭ) во вмещающих породах и водно-хемогенных отложениях пещеры ниже кларка для карбонатных пород континентальной коры (Григорьев, 2002) от 1-2 до 2000 раз. Исключение составляет цинк (превышение до 1,5 раз по отношению к кларку), что, возможно, связано с ореолом рассеивания локальных рудных проявлений вблизи пещеры. Профиль распределения лантаноидов, нормированный на NASC (Goldstein et al., 1988), имеет полого-выпуклую форму с пиком обогащения в области европия-иттербия. Этот пик не наследуется для натечного флага и кораллоида, но хорошо проявлен для мондмилыха и перекрывающей его твердой корки. Обнаружено значительное обеднение по большинству микроэлементов и редкоземельных элементов мондмилыха и перекрывающей его твердой корки, по сравнению с вмещающими породами, натечным флагом и кораллоидом (в 15-20 раз). При этом концентрации легких РЗЭ во всех образцах в несколько раз превышают концентрации тяжелых РЗЭ, что согласуется с характером их распределения в целом в геосфере. Результаты кластерного анализа состава образцов приводятся на рис. 9.

Показано родство мондмилыха и перекрывающей его натечной корки (по микроэлементам) и вмещающего известняка и натечного флага (по РЗЭ). При этом наблюдается наибольшая дистанция для спелеотем, сложенных NFC (мондмилыха и перекрывающей его твердой корочки) от состава вмещающих пород. С учетом приведенных выше наблюдений, можно предположить, что на интенсивность переотложения микроэлементов в данном случае влияют различные для твердых натечков и NFC скорости кристаллизации. Чем больше атомная масса элемента и ниже его

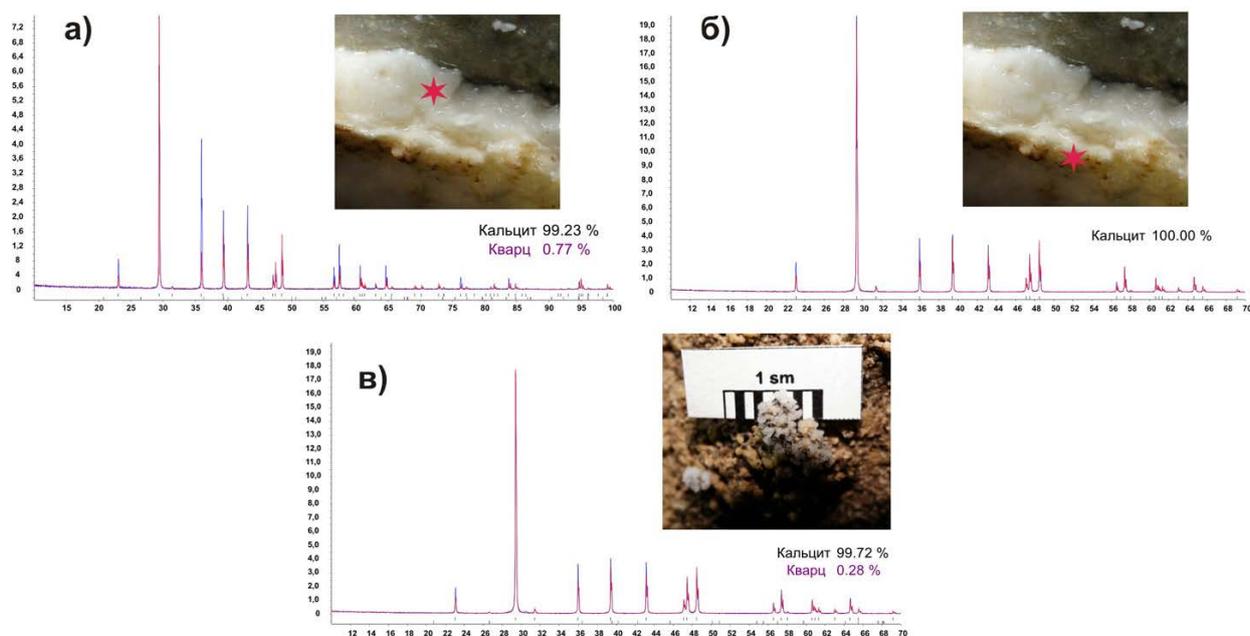


Рис. 8. Дифрактограммы образцов: а) мондмилых из зала Верхний, б) твердая корочка, перекрывающая мондмилых, в) «рыхлый кораллоид» из зала Знаков

Таблица 3

Микроэлементный состав, в ppm

Эл.	1	2	3	4	5	Эл.	1	2	3	4	5
Li	0,22	0,83	0,22	0,23	0,12	Редкоземельные элементы					
Be	0,018	0,013	0,011	0,007	0,008	La	0,68	0,35	0,10	0,017	0,014
Sc	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	Ce	0,61	0,69	0,15	0,036	0,035
Ti	15	48	23	2,3	1,1	Pr	0,11	0,077	0,024	н/о	0,0026
V	3,1	5,8	1,7	8,6	0,26	Nd	0,48	0,31	0,097	0,014	0,014
Cr	0,47	1,1	3,1	н/о	н/о	Sm	0,089	0,046	0,016	н/о	н/о
Mn	149	34	3,0	2,0	0,75	Eu	0,026	0,011	0,005	н/о	0,0006
Co	1,0	0,86	0,8	0,60	0,18	Gd	0,13	0,065	0,026	0,001	0,0033
Ni	7,2	8,2	5,3	7,3	3,9	Tb	0,018	0,004	0,002	н/о	н/о
Cu	0,52	3,8	1,5	0,79	0,49	Dy	0,13	0,047	0,022	0,002	0,0031
Zn	6,0	8,9	8,0	0,31	0,47	Ho	0,030	0,005	0,004	н/о	н/о
Ga	0,51	0,93	0,35	0,45	0,15	Er	0,088	0,027	0,013	н/о	0,0016
Rb	0,28	0,92	0,30	0,008	0,023	Tm	0,010	н/о	0,000	н/о	н/о
Sr	142	29	34	22	6,4	Yb	0,073	0,026	0,011	н/о	0,0018
Y	1,8	0,3	0,20	0,020	0,032	Lu	0,008	н/о	0,001	н/о	н/о
Zr	1,1	3,5	0,23	0,24	0,14	Hf	0,004	0,058	н/о	н/о	н/о
Nb	0,033	н/о	0,046	н/о	н/о	Ta	0,038	0,004	0,07	н/о	0,0033
Mo	0,036	н/о	0,025	н/о	н/о	W	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Ag	0,005	0,014	0,007	н/о	0,008	Pb	0,12	0,30	0,66	н/о	0,031
Cd	0,027	0,041	0,054	н/о	0,011	Bi	н/о	н/о	0,00	н/о	н/о
Sn	0,042	0,16	0,19	н/о	0,003	Th	0,015	0,104	0,016	н/о	0,0033
Cs	0,018	0,059	0,015	н/о	0,0002	U	0,076	0,51	0,38	0,13	0,032
Ba	12	18	7,6	10,8	3,5	ΣРЗЭ	2,74	2,62	1,61	0,20	0,15

Образцы: 1) коренной известняк; 2) рыхлый кораллоид; 3) натечный флаг из зала Верхний; 4) корка, перекрывающая мондмилых из зала Верхний; 5) мондмилых

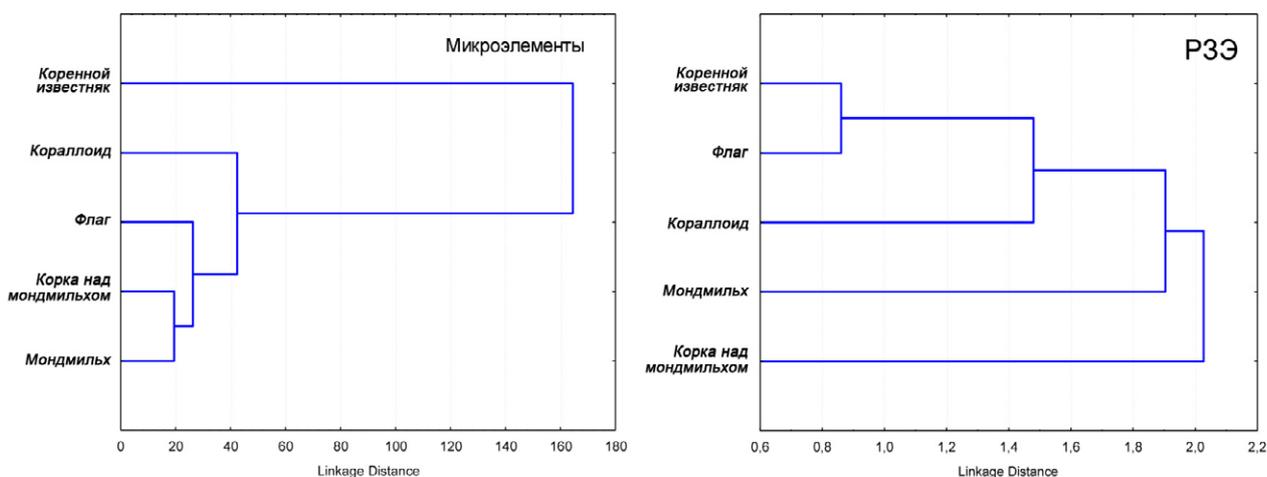


Рис. 9. Дендрограммы сходства микроэлементного состава различных типов карбонатных отложений и вмещающих пород

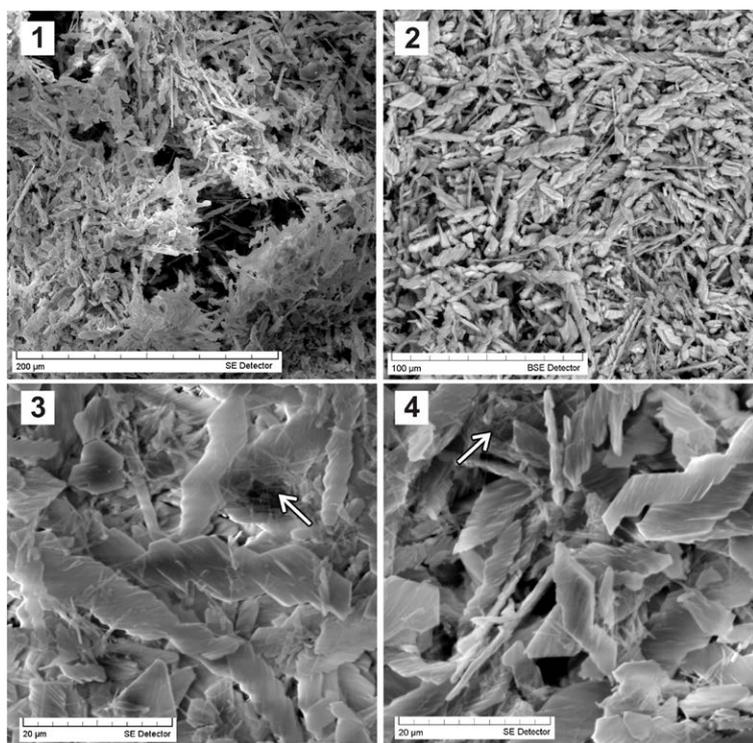


Рис. 10. СЭМ-фотографии мондмилха, запечатанного под твёрдой кальцитовой корочкой, из зала Верхний. Стрелками показаны биоморфные ступанно-волоконистые структуры (филаменты) – предположительно, бактериальные гифы.

способность к миграции, тем меньше его переотложение во вторичных спелеотемах; при более медленной кристаллизации (в условиях, при которых происходит рост NFC) количество примесей, встраивающихся в кристаллическую решетку, уменьшается.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Электронно-микроскопический анализ, включающий получение изображений исследуемых объектов во вторичных и обратно-рассеянных электронах, а также рентгеноспектральный локальный микроанализ, выполнялся на электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 в ИЭМ РАН (оператор Д.А. Варламов).

Вид частиц, слагающих мондмилх, показан на рис. 10. Его слагают удлиненные поликристаллические цепочечные сростки, состоящие из тупых ромбоэдров кальцита. Выделяются гладкостенные частицы, состоящие из обособленных таблитчатых кристаллов с диагональной штриховкой, сросшихся друг другом по одной из «коротких» сторон по несколько штук, и удлиненные частицы, состоящие из послойно наложенных друг на друга

микросталлов. Размеры частиц составляют 10-60 μm в длину и 3-5 μm в ширину. Согласно классификации (Verrecchia et al., 1994) эти образования относятся к типу поликристаллов (P3), и связаны с обрастанием первичных фибрилл.

Морфология частиц, слагающих мондмилх (ограниченные таблитчатые кристаллы с признаками медленного послойного роста), указывает на то, что они образованы в условиях слабых пересыщений в пленке воды. Отсутствие признаков растворения или рекристаллизации показывает стабильные гидрохимические условия «материнской воды» мондмилха на всем этапе его существования. Между кристаллами прослеживаются спутанно-волоконистые структуры – нити толщиной <0,5 мкм. Аналогичные филаменты были отмечены в работе (Cañaveras et al., 2006) и интерпретированы как гифы актинобактерий. По результатам энергодисперсионной спектроскопии, примесей в образце не обнаружено.

Внешняя поверхность твердой корочки над мондмилхом покрыта завалом фибрилл (рис. 13-1). Это классические

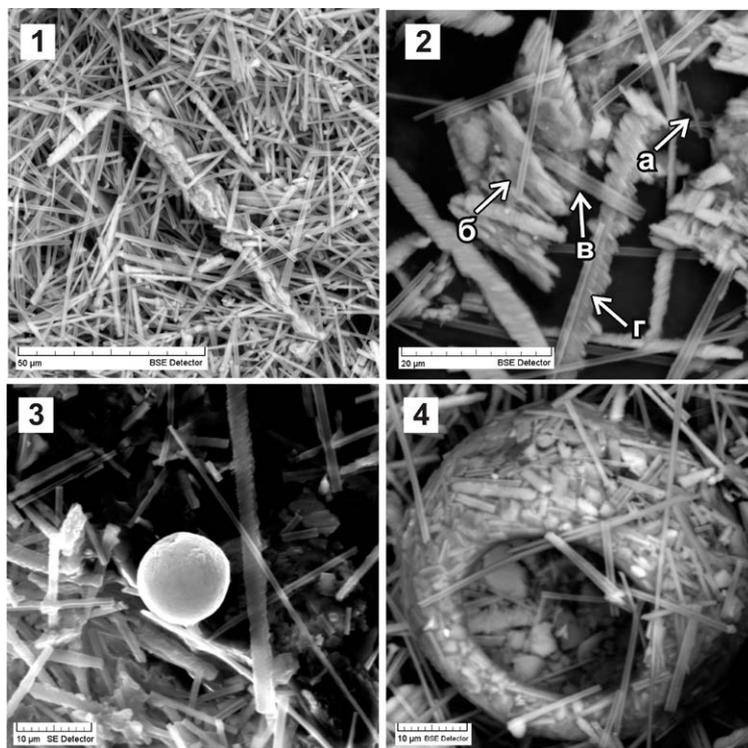


Рис. 11. СЭМ-фотографии внешней поверхности твёрдой корочки, покрывающей мондмилх в зале Верхний: 1) плотное скопление обломков фибрилл и поликристаллический сросток; 2) монокристаллы типа М (а), связанные стержни подтипов МА1 (б) и МА2 (в), стержень с эпитаксиальными нарастаниями (г); 3) глобула кальциево-кремниевого состава; 4) агрегация обломков фибрилл в форме «птичьего гнезда» – предположительно, вокруг разрушенной алюмосиликатной частицы

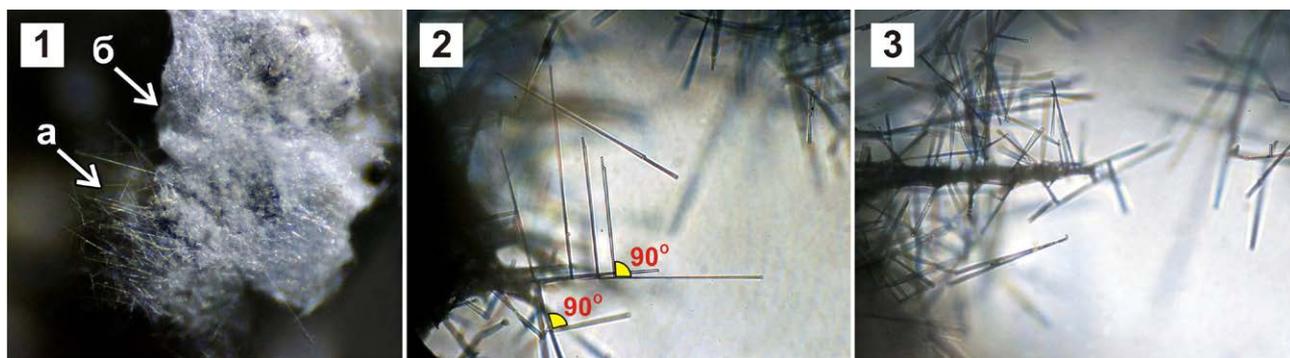


Рис. 12. Сеть обрастания фибриллами на верхушке «рыхлого кораллоида», оптическая микроскопия: 1) увеличение в 40 раз, тело кораллоида, зона роста NFC новой генерации (а) покрытое плотно облегающими обломками тело кораллоида (б); 2, 3) увеличение в 100 раз

стержни с округлым сечением и тупыми концами. Монокристаллических стержней (рис. 13-2 – а) в основной массе кристаллов мало, чаще всего наблюдаются параллельные спайки по 2 индивида (рис. 13-2 – в), реже – по 3 индивида и более (рис. 13-2 – г). По классификации (Verrecchia et al., 1994) они относятся к типу связанных стержней, подтипам М, МА1, МА2. Судя по нахождению в верхнем слое, можно предположить, что подобная форма кальцита устойчива в строго субазральных условиях – на разделе сред субстрат - пленочный раствор - воздух; при погружении в раствор происходит ее трансформация.

Стержни с краевыми кристаллическими нарастаниями (рис. 11, 2 – г) находятся под слоем обломков монокристаллических стержней – что отражает их эволюцию при погружении в водную пленку. Наиболее характерно закономерное (эпитаксиальное) нарастание игольчатых кристаллов второй генерации на стержень по одной, реже по двум плоскостям (тогда агрегат принимает V-образное сечение). При этом характерна ориентация субиндивидов под углом 45° по направлению к удлинению фибриллы. В результате срастания (коалесценции) субиндивидов образуются пластинчатые агрегаты. По данным ЭДА, фибриллы новой генерации сложены чистым карбонатом кальция, площадной анализ показывает примеси кремнезема.

Как частные случаи, были отмечены аллохтонные частицы в виде глобулей кальциево-кремниевый состава (рис. 13 – 4). Также встречена агрегация обломков кальцитовых фибрилл в форме «птичьего гнезда» (рис. 11 – 4). Энергодисперсионный анализ частиц, слагающих эту конструкцию, показал присутствие в ее каркасе предположительно силикатов, алюмосиликатов и оксида титана – что указывает на агрегацию с участием аллохтонной полиминеральной частицы, в дальнейшем разрушившейся. С учетом родства по микроэлементному составу (рис.

9) можно предположить, что формирование твердой корки над вязко-пластичным слоем мондмилха связано с перекристаллизацией кальцитовых фибрилл в определенных гипергенных условиях в структуры, подобные микриту известнякам (Фролов, 1993).

Первичное описание образца «рыхлого кораллоида» из зала Знаков под бинокулярным микроскопом показало, что в верхней его части находится «шапка» роста фибрилл новой генерации, а тело кораллоида покрыто плотно облегающими обломками фибрилл (рис. 12 – 1). Зона роста фибрилл образует сложную объемную сеть, особенностью которой является наличие идентичных по морфологии

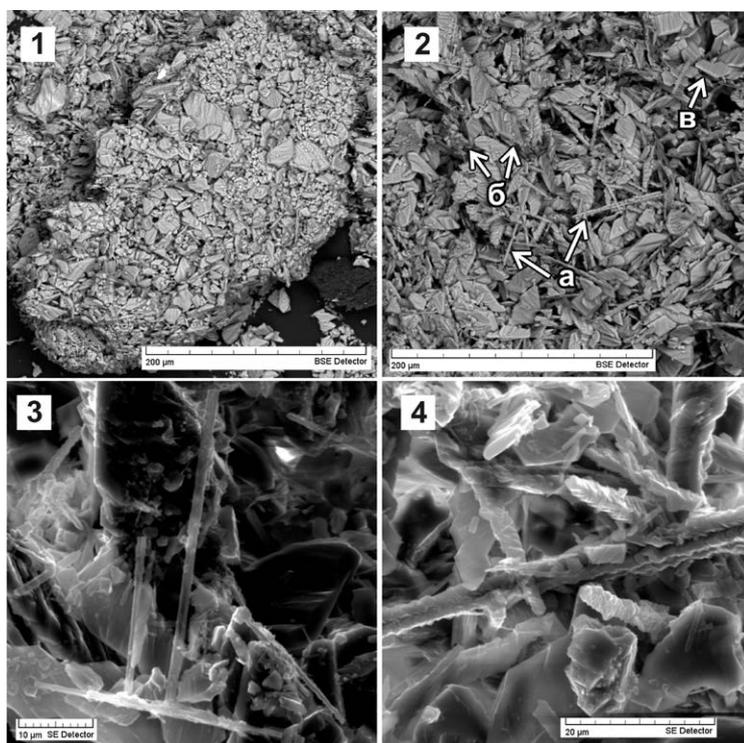


Рис. 13. СЭМ-фотографии «рыхлого кораллоида» из зала Знаков: 1) Общий вид агрегата; 2) фибриллы, в различной степени обросшие кристаллами второй генерации – слагающие «каркас» агрегата (а), идиоморфные пластинчатые (таблитчатые) кристаллы (б); таблитчатый кристалл с индукционными поверхностями (в); 3) обломок фибриллы с двумя субиндивидами (подтипы МА1); 4) особенности поликристаллических обрастаний фибрилл.

и размерам субиндивидов на фибриллах, растущих от субстрата, строго под углом 90° (рис. 12 – 2), то есть сеть подчиняется закону ортотропизма.

Тело кораллоида, отобранного для исследований на СЭМ (рис. 13), представляет собой комплексный агрегат, «каркас» которого сложен нитевидными кристаллами кальцита (рис. 13-2 – а), в разной степени трансформированными в поликристаллические цепи, в которые «встроены» таблитчатые кристаллы кальцита (рис. 13-2 – б). Некоторые таблитчатые кристаллы имеют индукционные поверхности (рис. 13-2 – в). Выделяются несколько типов нарастаний на фибриллы: послойное нарастание пластин параллельно длинной оси (рис. 13-3), «изометричное» утолщение за счет нарастания плотно упакованных кристаллов, регулярное, перпендикулярное оси кристалла нарастание пластин (рис. 13-4). Преобладание кристаллов неравновесного габитуса (пластин) указывает на кристаллизацию в анизотропных условиях – возможно, из пленочных растворов. Многие кристаллы имеют скульптурные поверхности (следы рекристаллизации?).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что в пещере Шульган-Таш широко представлены спелеотемы, сформированные нитевидными микрокристаллами кальцита *needle fibre calcite* (NFC). В этом типе минерализации задействованы около 40% внутренних поверхностей карстовых полостей. Природа нитевидных кристаллов кальцита, распространенных в структуре почв, в трещинах карбонатных горных пород и в карстовых пещерах по всему миру, несмотря на длительные (с 1555 года) исследования минералогов, педологов, микробиологов, карстологов, до сих пор окончательно не ясна. Наши наблюдения показывают, что фибриллы первой генерации (идиоморфные кристаллические стержни округлого сечения и их продольные спайки по 2, реже 3 и более индивида) являются строго субаэральными образованиями и формируются на границе раздела сред минеральный субстрат – пленочная влага – воздух. В пещере Шульган-Таш они формируются при следующих физико-химических условиях: 100%-ная относительная влажность воздуха на протяжении большей части года, минимальная температура не ниже $4,0^\circ\text{C}$, рост происходит на ореолах растекания пленочных растворов при медленном поступлении инфильтрационных вод через трещины, оперяющие тектонические нарушения. Раствор, из которого происходит кристаллизация, характеризуется слабым пересыщением по отношению к карбонату кальция (расчетный потенциал осаждения CaCO_3 0,4-11 мг/л). Постоянные слабые пересыщения, стабильный гидрохимический состав и анизотропные условия поступления растворов на всем этапе роста фибрилл и дальнейшей трансформации их в поликристаллы доказываются также морфологическими особенностями агрегата (пластинчатые агрегаты, состоящие из ограненных тупых ромбоэдров кальцита с признаками медленного послойного роста, без признаков растворения и рекристаллизации).

Геохимические исследования спелеотем, сложенных нитевидными кристаллами, в сравнении с твердыми натечными формами, показали, что содержание микропримесей и РЗЭ, переотложенных в них из коренных пород, в 18-20 раз меньше, что указывает на медленную скорость кристаллизации.

О генезисе «первоначальных» монокристаллических фибрилл и их связок на данном этапе исследования судить сложно. Но отсутствие в образцах биогенных структур, ортотропизм «сетей» (рост фибрилл перпендикулярно субстрату и перпендикулярное их обрастание субиндивидами такого же типа) дают основание предположить абиогенное осаждение. Как наиболее вероятную при условиях, наблюдаемых в пещере Шульган-Таш, можно предложить диффузно-дислокационную модель Диттмара-Ноймана (Гирвагизов, 1977). Согласно этой модели, активным участком, на котором происходит встраивание вещества в решетку, служит вершина нитевидного кристалла (где, возможно, имеется выход винтовой дислокации). При этом линейный рост кристалла наблюдается до тех пор, пока попадающие на боковые поверхности атомы успевают продиффундировать к его вершине, где происходит их встраивание, и рост в таком случае подчиняется экспоненциальному закону. Кристалл имеет критическую длину, при которой рост прекращается (тогда участком сбора атомов будет являться уже не весь кристалл, что дает возможность к зарождению субиндивидов). Дальнейшая трансформация ансамбля радиально-лучистого роста NFC тесно связана с физико-химическими условиями, наблюдающимися в конкретных фациях осаждения (рис. 14).

При стабильных микроклиматических и гидрохимических параметрах, характерных для дальних частей пещеры, из обломков фибрилл, трансформирующихся в поликристаллические агрегаты при попадании в слабо-пересыщенные растворы, формируются вязко-пластичные гомогенные отложения мондмилыха. Генетическая роль биогенных структур (предположительно – нитей актинобактерий) в мондмилыхе пока не ясна – возможно, микроорганизмы заселили уже сформировавшийся субстрат. Кристаллы NFC новой генерации формируют вокруг себя мениск поверхностного натяжения раствора, утяжеляются за счет эпитаксиальных нарастаний, обламываются и попадают в раствор. При наличии колебаний микроклиматических и гидрохимических параметров сеть первичного роста фибрилл способна к перекристаллизации в твердые спелеотемы – в фарфоровидные прочные коры без признаков зональности, подобные микритовым известнякам. «Рыхлые кораллоиды», повсеместно распространенные в ближних частях пещеры (где наблюдаются колебания относительной влажности воздуха) судя по морфологии и микроэлементному составу имеют комбинированный генезис – кристаллы NFC выступают в роли каркаса и затравок для быстрой кристаллизации из инфильтрационных вод на испарительном барьере.

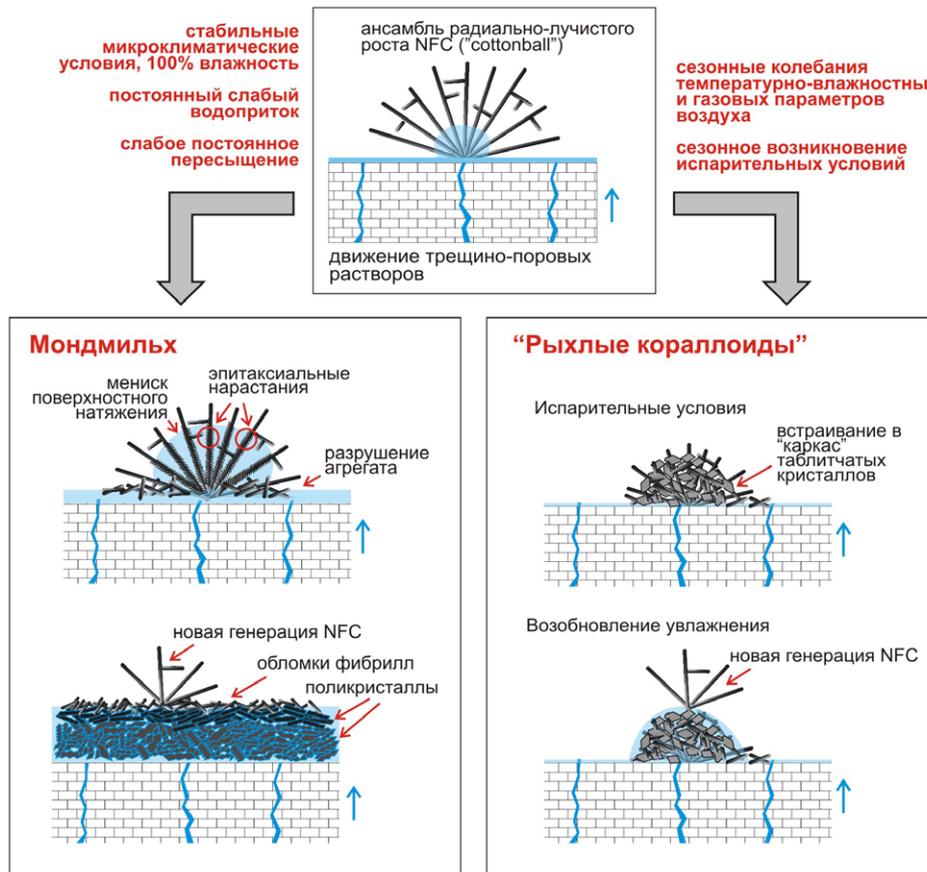


Рис. 14. Предполагаемая схема формирования мондмилха и «рыхлого кораллоида».

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность В.С. Житенёву (МГУ) за организацию работ, Д.А. Варламову (ИЭМ РАН) за проведение СЭМ-исследований; Я.В. Бычковой (ИГЕМ РАН) за проведение микроэлементного анализа на ИСП-МС спектрометре, И.А. Гайнутдинову (Заповедник «Шульган-Таш») за помощь в полевых работах и гидрохимических исследованиях; Ю.С. Ляхницкому (ВСЕГЕИ), С.С. Потапову (ИМин УрО РАН), Л.Ю. Кузьминой (ИБ УНЦ РАН) и Ю.В. Соколову (г. Уфа) за консультации.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ №13-06-00277.

ЛИТЕРАТУРА:

Андрейчук В.Н. Генетическая классификация отложений карстовых пещер // сб. «Изучение Уральских пещер», Пермь, – 1992.

Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – Изд-во «Наука» Глав. ред. физико-математической лит-ры, 1977.

Григорьев Н. А. О кларковом содержании химических элементов в верхней части континентальной коры // Литосфера. – 2002. – №. 1. – С. 38-60.

Дублянский В. Н., Дублянский Ю. В. Проблема конденсации в карстоведении и спелеологии // Пещеры. Пермь. – 2001. – С. 51-71.

Лобанов Ю.Е., Савельев В.Н., Цурихин Е.А. Природное образование коллоидов карбоната кальция // Пещеры. – 1999. – Вып. 25-26. – С. 77-80.

Ляхницкий Ю.С. Геологические особенности Каповой пещеры и закономерности ее формирования // Изучение природы в заповедниках Башкортостана. Сб. науч. трудов. Под ред. Н.М. Гордиюка. – Миасс: Геотур, – 1999. – С. 74.

Ляхницкий Ю.С. Рисунки и знаки пещеры Шульганташ (Каповой) Каталог. – Уфа. Китап. – 2013. – 288 с.

Мазина С.Е., Прохоренко А.И., Тюрина Е.С. Лунное молоко // Минералогия техногенеза – 2010. – Миасс, ИМин УрО РАН. – 2010. – С. 102-103.

Малеев М.Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов // М: изд. «Наука», – 1970. – 200 с.

Потапов С.С., Паршина Н.В., Червяцова О.Я. К минералогии пещеры Шульган-Таш (Башкортостан) // Минералогия техногенеза – 2013: Миасс, ИМин УрО РАН. – 2013. – С. 95.

Рычков П.И. Описание пещеры, находящейся в Оренбургской губернии при реке Белой, которая из всех пещер, в Башкирии находящихся, за славную и наибольшую почитается // Ежемесячные сочинения и переводы, к пользе и увеселению служащие. СПб: Императорская Академия Наук, Март. – 1760. – С. 195–220.

Фролов В.Т. Литология. Кн. 2: Учеб. пособие – М.: Изд-во МГУ. – 1993. – 432 с.

- Фролов Н.М. Гидрогеотермия. – М.: Недра. – 1968. – 315 с.
- Шуменко С. И. Электронно микроскопическое изучение горного молока // Пещеры–Пермь: Изд во Перм. ун та. – 1978. – №. 17. – С. 6-11.
- Baskar S., Baskar R., Routh J. Biogenic Evidences of Moonmilk Deposition in the Mawmluh Cave, Meghalaya, India // *Geomicrobiology Journal*. – 2011. – Т. 28. – №. 3. – С. 252-265.
- Berrouet F. Les altérations d'origine biologique dans l'art pariétal: exemple des relations structurales et conceptuelles entre le mondmilch et les représentations paléolithiques. Cas particulier de la grotte de Lascaux et enjeux conservatoires. Mémoire de thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. - 2009 -283 с. (рукопись).
- Borsato A. et al. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps // *Journal of Sedimentary Research*. – 2000. – Т. 70. – №. 5. – С. 1171-1182.
- Cañaveras J. C. et al. On the origin of fiber calcite crystals in moonmilk deposits // *Naturwissenschaften*. – 2006. – Т. 93. – №. 1. – С. 27-32.
- Chirienco M. The crystalline phase of the carbonate moonmilk: a terminology approach // *Signature*. – 2004. – Т. 17309. – С. 172732.
- Curry M. D. et al. Cottonballs, a unique subaqueous moonmilk, and abundant subaerial moonmilk in Cataract Cave, Tongass National Forest, Alaska // *International Journal of Speleology*. – 2009. – Т. 38. – №. 2. – С. 111-128.
- Danielli H. M. C., Edington M. A. Bacterial calcification in limestone caves // *Geomicrobiology Journal*. – 1983. – Т. 3. – №. 1. – С. 1-16.
- Frisia S. et al. Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland // *Journal of Sedimentary Research*. – 2000. – Т. 70. – №. 5. – С. 1183-1196.
- Cailleau G. et al. The biogenic origin of needle fibre calcite // *Sedimentology*. – 2009. – Т. 56. – №. 6. – С. 1858-1875.
- Goldstein S. J., Jacobsen S. B. Rare earth elements in river waters // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1988. – Т. 89. – №. 1. – С. 35-47.
- Hill C. A., Forti P., Shaw T. R. Cave minerals of the world. – Huntsville : National speleological society. - 1997. – Т. 238.
- Lacelle D., Lauriol B., Clark I. D. Seasonal isotopic imprint in moonmilk from Caverne de l'Ours (Quebec, Canada): implications for climatic reconstruction // *Canadian Journal of Earth Sciences*. – 2004. – Т. 41. – №. 12. – С. 1411-1423.
- Malaurent P. et al. Contribution of numerical modelling of environmental parameters to the conservation of prehistoric cave paintings: the example of Lascaux Cave // *Conservation and management of archaeological sites*. – 2006. – Т. 8. – №. 2. – С. 59-76.
- Moore G. W., Sullivan N. Behavior and Products of Cave Microorganisms // *Speleology: Caves and the Cave Environment*. – 1997. – С. 176.
- Braissant O. et al. Microbiological activities in moonmilk monitored using isothermal microcalorimetry (Cave of Vers chez le Brandt, Neuchatel, Switzerland) // *Journal of Cave and Karst Studies*. – 2012. – Т. 74. – №. 1. – С. 116-126.
- Onac B. P., Lauritzen S. E. On some cave minerals from Northern Norway // *International Journal of Speleology*. – 2012. – Т. 24. – №. 1. – С. 4.
- Mohamed S. O. Morphology and origin of secondary calcite in soils from Beauce, France // *Soil Micromorphology: Studies in Management and Genesis: Studies in Management and Genesis*. – 1994. – Т. 22. – С. 27.
- Perrone-Vogt M., Giles K. Got moonmilk? The characterization of moonmilk in Spider cave, Carlsbad caverns national park, New Mexico // *Caves and Karst of Southeastern New Mexico*. – 2006. – Т. 57. – С. 175.
- Sanchez-Moral S. et al. The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira Cave // *Geomorphology*. – 2012. – Т. 139. – С. 285-292.
- Verrecchia E. P., Verrecchia K. E. Needle-fiber calcite; a critical review and a proposed classification // *Journal of Sedimentary Research*. – 1994. – Т. 64. – №. 3a. – С. 650-664.