

УДК 549.76 (470.63)

DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-1-6

**СУЛЬФАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ТОННЕЛЕ ПЕЩЕРЫ  
ПЯТИГОРСКИЙ ПРОВАЛ (СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ)****О.Я. Червяцова<sup>1</sup>, А.В. Касаткин<sup>2</sup>, Н.В. Чуканов<sup>3</sup>, Ф. Нестола<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Государственный природный заповедник Шульган-Таш, ул. Заповедная 14, д. Иргизлы, Республика Башкортостан, 453585 Россия; kittary@yandex.ru<sup>2</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр. 18/2, г. Москва, 119071 Россия<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., г. Черноголовка, 142432 Россия<sup>4</sup>Департамент наук о Земле, Университет Падуи, Виа Г. Градениго 6, г. Падуя, 35131 Италия

Статья поступила в редакцию 10.11.2020 г., принята к печати 28.02.2021 г.

**SULFATE MINERALIZATION IN A TUNNEL  
OF THE PYATIGORSKY PROVAL CAVE, NORTH CAUCASUS****O.Ya. Chervyatsova<sup>1</sup>, A.V. Kasatkin<sup>2</sup>, N.V. Chukanov<sup>3</sup>, F. Nestola<sup>4</sup>**<sup>1</sup>State Natural Reserve Shulgan-Tash, Zapovednaya 14, Irgyzy, Republic of Bashkortostan, 453585 Russia; kittary@yandex.ru<sup>2</sup>Fersman Mineralogical Museum of RAS, Leninskiy Pr. 18/2, Moscow, 119071 Russia<sup>3</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia<sup>4</sup>Department of Geosciences, University of Padova, Via G. Gradenigo 6, Padova, 35131 Italy

Received 10.11.2020, accepted 28.02.2021

**Аннотация.** В статье приводятся результаты исследований гипергенной сульфатной минерализации, обнаруженной в тоннеле пещеры Пятигорский Провал (Северный Кавказ). Методами электронно-зондового микроанализа, порошковой рентгенографии и инфракрасной спектроскопии установлены следующие сульфатные минералы: хумберстонит  $K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , сидеронатрит  $Na_2Fe(SO_4)_2(OH) \cdot 3H_2O$ , метасидеронатрит  $Na_2Fe(SO_4)_2(OH) \cdot H_2O$ , натроярозит  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , тамаругит  $NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и эпсомит  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Появление сульфатной серы может быть связано как с окислением зерен сульфидов, выявленных в ряде проб, так и с окислением газообразного  $H_2S$  кислородом воздуха. Хумберстонит и метасидеронатрит найдены впервые в России.

**Ключевые слова:** сульфаты, пещера Пятигорский Провал, гипогенный карст, хумберстонит, сидеронатрит, метасидеронатрит, натроярозит, тамаругит, эпсомит.

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-05-00982. ИК спектроскопическое исследование хумберстонита выполнено в соответствии с темой государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7.

**Abstract.** The paper reports on the results of studies of supergene sulfate mineralization found in a tunnel of the Pyatigorskiy Proval cave. The sulfate minerals include humberstonite  $K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , sideronatrite  $Na_2Fe(SO_4)_2(OH) \cdot 3H_2O$ , metasideronatrite  $Na_2Fe(SO_4)_2(OH) \cdot H_2O$ , natrojarosite  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , tamarugite  $NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , and epsomite  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , which were identified by electron probe microanalysis, powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The presence sulfate sulfur can be related to both the oxidation of sulfide grains, which were found in some samples, and the oxidation of gaseous  $H_2S$  air oxygen. Humberstonite and metasideronatrite are found for the first time in Russia.

**Keywords:** sulfates, Pyatigorsky Proval cave, hypogene karst, humberstonite, sideronatrite, metasideronatrite, natrojarosite, tamarugite, epsomite.

**Funding information:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-05-00982. ИК спектроскопическое исследование хумберстонита выполнено в соответствии с темой государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. перевод

**Для цитирования:** Червяцова О.Я., Касаткин А.В., Чуканов Н.В., Нестола Ф. Сульфатная минерализация в тоннеле пещеры Пятигорский провал (Северный Кавказ) Минералогия, 7(1), 78–89. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-1-6.

**For citation:** Chervyatsova O.Ya., Kasatkin A.V., Chukanov N.V., Nestola F. Sulfate mineralization in a tunnel of the Pyatigorsky proval cave, North Caucasus. Mineralogy, 7(1), 78–89. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-1-6.

## Введение

Пещера Пятигорский провал и ее подземное озеро с термальной сероводородной водой, расположенные в Ставропольском крае (рис. 1а) в черте г. Пятигорска, являются одним из наиболее известных карстовых объектов Кавказа. Первое научное описание входной шахты пещеры было сделано в 1793 г. известным путешественником Ф.С. Палласом. Начало использования объекта в бальнеологических целях датируется 1837 г., когда братья-архитекторы А. и Е. Бернардацци устроили помост над входной шахтой, и с помощью специальной корзины желающие могли спускаться к воде и принимать ванны (Невская, 2015). В советское время (1969–1970 гг.) в подземном озере проводились режимные гидрогеологические и гидрохимические наблюдения (Дублянский, Кикнадзе, 1984), однако этот объект до сих пор остается неизученным в минералогическом отношении. В настоящей статье приводятся результаты исследований минералов, которые были обнаружены нами в пешеходном тоннеле, пробитом к подземному озеру в 1857–1858 гг.

## Геологические и гидрогеологические условия

Минераловодский артезианский бассейн, к которому относится Пятигорское месторождение минеральных вод, расположен в промежуточной зоне между горным сооружением Большого Кавказа и краевым прогибом, охватывая краевые части Минераловодского выступа и Северо-Кавказского краевого массива (Лаврищев и др., 2011). Мощность чехла осадочных пород мезозойского и кайнозойского возраста, к которому приурочен артезианский бассейн, в районе Пятигорска составляет 2.2–2.3 км.

Характерной особенностью артезианского бассейна является наличие двух водоносных горизонтов, разделенных водоупорными отложениями (рис. 1б). Нижний горизонт приурочен к верхнеюрским отложениям, представленными литологическими комплексами оксфорд-кимериджа (известняки), титона (глины, линзы гипсов, брекчиевидные известняки), а также нижнемеловым отложениям валанжина (известняки). Этот водоносный горизонт имеет инфильтрационное питание, область питания приурочена к Скалистому хребту. По мере погружения моноклинали на север водовмещающие отложения перекрываются водоупорными терригенными породами нижнемелового возраста. Верхний водоносный горизонт, находя-

щийся в верхнемеловых отложениях (известняки и мергели), также имеет инфильтрационное питание, связанное с массивами Пастбищного хребта. При погружении по моноклинали, он перекрывается слабопроницаемыми терригенно-карбонатными толщами (мергели, песчаники, глины) палеоген-неогенового возраста.

По мере погружения в зону затрудненной циркуляции воды приобретают становятся напорными и испытывают метаморфизацию химического состава. Кроме того, воды насыщаются диоксидом углерода метаморфогенного происхождения, проникающим в водоносный горизонт по глубинным разломам (Хаустов, 2013). Наличие морских эвапоритов (гипсоносных отложения титона) создает предпосылки к биохимическому восстановлению сульфатной серы и генерации  $H_2S$  (Бондарева, 2011).

В районе Кавказских минеральных вод моноклиналиное залегание пород нарушается Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, представленным криптоинтрузивами (лакколитами) неогенового возраста. Одним из таких интрузивов, сложенных умеренно щелочными гранит-порфирами, является гора Машук (Лаврищев и др., 2011).

При внедрении магмы осадочные породы оказались куполообразно подняты. Барражирующий эффект интрузива и приуроченные к нему системы разрывных нарушений создают условия для восходящего движения и разгрузки подземных вод обоих водоносных горизонтов. Карстовые проявления, образованные растворяющей деятельностью этих вод, подпадают под определение гипогенного карста, т. е. карста, связанного с восходящими потоками жидких и газовых флюидов из глубинных горизонтов с отдаленным источником питания (Klimchouk, 2007; Vakhrushev, 2009).

## Описание объекта

Пещера Пятигорский провал заложена в верхнемеловых известняках на юго-восточном склоне горы Машук и генетически связана с разрывным нарушением северо-восточного простирания. Пещера представлена единственным крупным залом, вскрытым провалом глубиной 23 м на склоне горы. Нижняя часть зала занята озером, сообщаящимся с минеральными сероводородно-углекислыми водами Пятигорского месторождения (рис. 1в). В питании участвуют восходящие артезианские воды обоих водоносных горизонтов при подчинен-

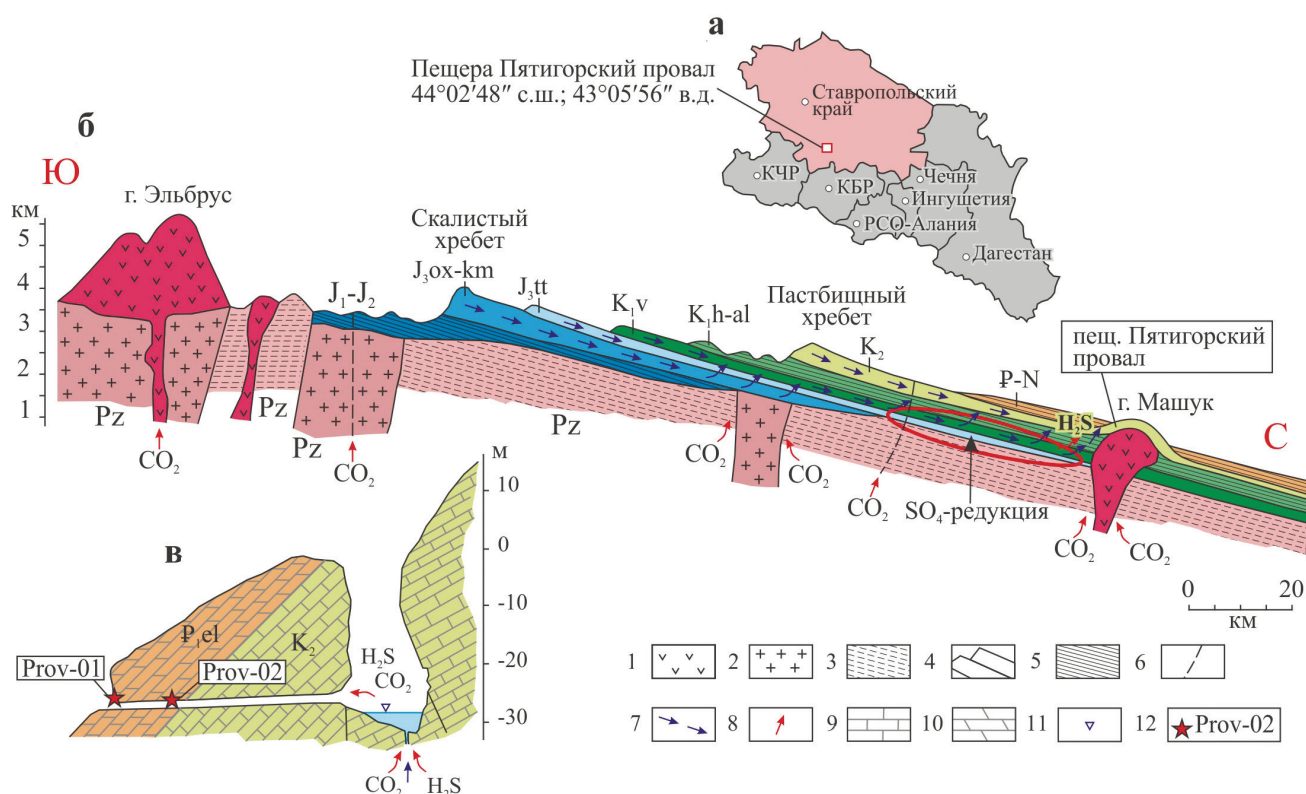


Рис. 1. Местоположение пещеры Пятигорский провал на административной карте Северо-Кавказского федерального округа (а), схематический геологический разрез района Кавказских Минеральных Вод и пути движения подземных вод и газовых флюидов по (Vakhrushev, 2009) с изменениями (б) и схематический геологический разрез пещеры и пешеходного тоннеля по (Дублянский, Кинкадзе, 1984) (в).

1 – эффузивы и криптоинтрузивы (лакколиты); 2 – граниты палеозоя; 3 – кристаллические сланцы палеозоя; 4 – водоупорные некарстующие породы осадочного чехла: J<sub>1</sub>-J<sub>2</sub> – песчаники и глины; K<sub>1</sub>h-al – песчано-глинисто-аргиллитовая толща; P – мергели с прослоями песчаников и глин; 5 – карстующиеся породы: J<sub>3</sub>ox-km – слоистые известняки; J<sub>3</sub>tt – пестроцветная песчано-глинистая толща с прослоями известняков и линзами гипсов; K<sub>1</sub>v – доломитизированные известняки; K<sub>2</sub> – известняки и мергели; 6 – крупные тектонические нарушения; 7, 8 – пути движения подземных вод (7) и газовых флюидов (8); 9 – известняки (на разрезе пещеры); 10 – мергели (на разрезе пещеры); 11 – межженный уровень подземного озера; 12 – места отбора минеральных проб.

Fig. 1. Location of the Pyatigorsky Proval cave on an administrative map of the North Caucasian Federal Okrug (a), schematic geological cross-section of the region of the Caucasian mineral waters and circulation paths of groundwater and gas fluids, modified after (Vakhrushev, 2009) (б) and schematic geological section of the cave and the tunnel after (Dublyansky, Kinkadze, 1984) (в).

1 – effusive and cryptointrusives (laccoliths); 2 – Paleozoic granites; 3 – Paleozoic crystalline schists; 4 – water-resistant non-karsting rocks of sedimentary cover: J<sub>1</sub>-J<sub>2</sub> – sandstones and clays; K<sub>1</sub>h-al – sandy-clayey-mudstone sequence; P – marls with interlayers of sandstones and clays; 5 – karsting rocks: J<sub>3</sub>ox-km – layered limestones; J<sub>3</sub>tt – variegated sandy-argillaceous sequence with interlayers of limestones and gypsum lenses; K<sub>1</sub>v – dolomitized limestones; K<sub>2</sub> – limestones and marls; 6 – large faults; 7, 8 – circulation of groundwater (7) and gas fluids (8); 9 – limestones (in cross-section of the cave); 10 – marls (in cross-section of the cave); 11 – low-water level of an underground lake; 12 – sampling places.

ном участии пресных вод с локальных водосборов в многоводные периоды (Vakhrushev, 2009). Воды характеризуются сложным пятикомпонентным сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридным/кальциево-натриевым составом, минерализацией 3–5.5 г/дм<sup>3</sup>, содержанием CO<sub>2</sub> 1.6–2.5 г/дм<sup>3</sup> и H<sub>2</sub>S 9–14 мг/дм<sup>3</sup>. Они относятся к термальным водам с температурами от 19.1 до 41.1 °C (Бондарева, 2011). Уро-

вень, температура, минерализация и компонентный состав воды в озере варьирует в зависимости от условий питания (от соотношения пресной и минеральной воды).

Во время нашего посещения пещеры концентрации H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> в воздухе составляли ≈ 5.7 г/м<sup>3</sup> и ≈ 0.1 % об. соответственно (измерение проведено полуколичественным методом с помощью ручно-

го aspirатора НП-3М и индикаторных трубок ТИ, суммарная погрешность 25 %). Наличие этих газов в атмосфере пещеры, а также высокие градиенты температур между термальной водой и стенами активизируют субэральные процессы, способствуя химическому воздействию между горными породами и химически агрессивными водными конденсатами.

Горизонтальный тоннель имеет длину около 42 м (Невская, 2015). Его ближняя часть проложена в мергелях и аргиллитах эльбурганской свиты палеоцена (P<sub>1</sub>el), далее он вскрывает верхнемеловые известняки и выводит к юго-восточному берегу озера (рис. 1в).

### Методы исследования

Во время экскурсионного посещения объекта в октябре 2019 г. первым автором статьи было отобрано шесть проб минеральных высолов и инкрустаций со стен. Для изучения морфологии и химического состава проб применялись сканирующие электронные микроскопы TESCAN Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром X-АСТ (Oxford Instruments) в Институте проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа (ускоряющее напряжение 20 кВ, диаметр зонда при анализе элементного состава – 220 нм, при анализе микроструктуры – 68 нм; аналитик И.И. Мусабинов) и CamScan 4D с энергодисперсионным Si(Li)-детектором и микроанализатором INCA Oxford в лаборатории Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва (условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 5 нА на металлическом кобальте, диаметр зонда 5 мкм; аналитик А.В. Касаткин).

Порошковые рентгенографические данные получены с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Oxford Diffraction с детектором Pilatus 200K Dectris в лаборатории Департамента наук о Земле Университета Падуи, г. Падуя, Италия (условия анализа: MoK $\alpha$ -излучение, ускоряющее напряжение 50 кВ, сила тока 0.12 мА, размер фокуса рентгеновского пучка 120 мкм, расстояние образец–детектор 68 мм; аналитик Ф. Нестола). ИК спектр порошка хумберстонита, запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см<sup>-1</sup>, при разрешающей способности 4 см<sup>-1</sup> и числе сканирований, равном 16 (аналитик Н.В. Чуканов).

### Результаты исследований

В четырех пробах диагностированы гипс, пирит, кальцит, кварц, мусковит, галит и сульфаты Fe, не определенные с точностью до минерального вида. Наиболее интересные результаты были получены при исследовании двух полиминеральных проб – Rrov-01 и Rrov-02, в которых инструментальными методами была обнаружена сульфатная минерализация, в составе которой обнаружен ряд редких минералов.

Проба Rrov-01 была отобрана с наружной стороны портала тоннеля на искусственной бутовой кладке, выполненной из блоков доломитизированных известняков. Макроскопически отобранный материал представляет собой рыхлые землистые массы белого цвета (рис. 2а), которые состоят из хумберстонита – очень редкого водного K,Na,Mg-сульфата-нитрата – с подчиненным количеством калиевой селитры и незначительной примесью доломита.

Проба Rrov-02 была отобрана приблизительно с поверхности зеленовато-палевых мергелей в 15 м от входа в тоннель. Она сложена зернами желтого и белого цвета (рис. 2б, в). Желтая масса состоит из преобладающего сидеронатрита и подчиненного количества натроярозита и метасидеронатрита; в составе белой массы доминирует тамаругит с подчиненным количеством эпсомита и сидеронатрита. Также в пробе обнаружены единичные кристаллы пирита.

Хумберстонит  $K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  на территории Российской Федерации хумберстонит достоверно не диагностирован. Он образует обособленные ромбоэдрические кристаллы (реже – сростки из двух-трех кристаллов) размером 3–10 мкм (рис. 3а). По данным ЭДС в минерале присутствуют K, Na, Mg, S, N, O, а также небольшая изоморфная примесь Ca (рис. 3б).

Диагностика хумберстонита подтверждена рентгенографически и ИК спектром. Рассчитанные по рентгенограмме параметры гексагональной элементарной ячейки минерала:  $a = 10.8720(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.467(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 2504.6(4) \text{ \AA}^3$ .

ИК спектр изученного образца (рис. 4) практически совпадает со спектром голотипа хумберстонита из региона Офичина Алемания в Чили (Mrose et al., 1970). Полосы при 3408 и 3186 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям молекул воды (последняя полоса соответствует прочной водородной связи). Полосы при 1709 и 1621 см<sup>-1</sup> обусловлены дефор-



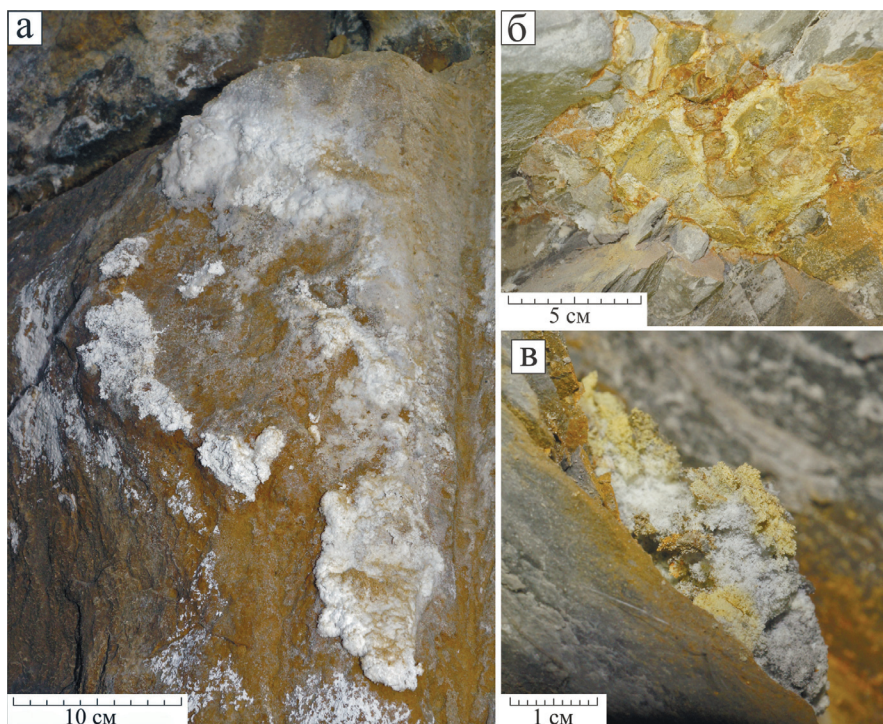


Рис. 2. Фотографии мест отбора образцов:

а – белые землистые массы на бутовой кладке в портале тоннеля, обр. Rrov-01; б – белые и желтые землистые массы на палеоценовых мергелях в ближней части тоннеля; в – точка отбора обр. Rrov-02.

Fig. 2. Photographs of sampling sites:

а – white earthy masses on rubble masonry in tunnel portal, sample Rrov-01; б – white and yellow earthy masses on Paleocene marls near part of the tunnel; в – sampling place for Rrov-02.

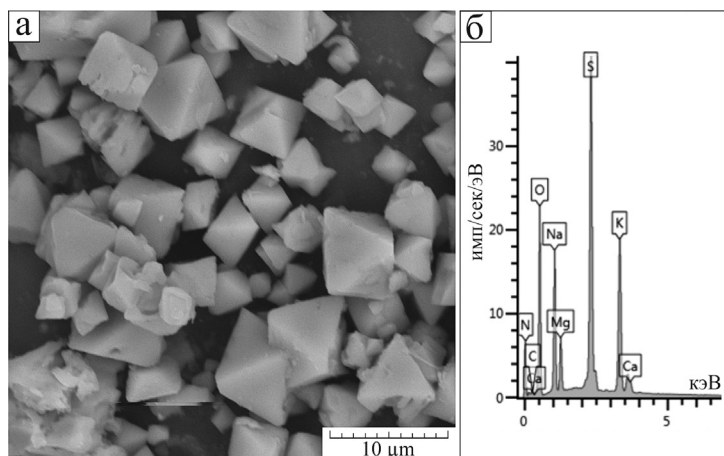


Рис. 3. Хумберстонит, проба Rrov-01:

а – ромбоэдрические кристаллы (здесь и далее – фото в обратно-рассеянных электронах), б – ЭД спектр.

Fig. 3. Humberstonite, sample Rrov-01:

а – rhombohedral crystals (hereinafter, BSE photo), б – ED spectrum.

мационными колебаниями Н–О–Н. Нитратному аниону соответствуют полосы при  $1403\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания) и  $826\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания). Группы полос в диапазонах  $1080\text{--}1200$  и  $980\text{--}1060\text{ см}^{-1}$  относятся, соответственно, к асим-

метричным [вырожденная мода  $F_2(\nu_3)$ ] и симметричным [невыврожденная мода  $A_1(\nu_1)$ ] валентным колебаниям в разной степени искаженных тетраэдров  $\text{SO}_4$ . Пики при  $627$  и  $613\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным  $[F_2(\nu_4)]$  колебаниям сульфатных

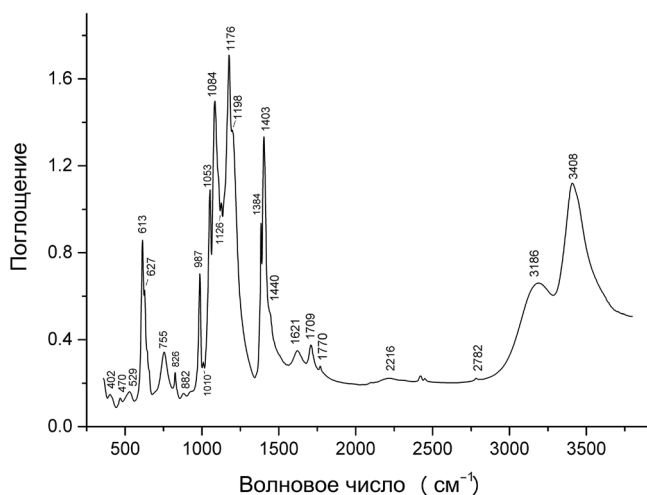


Рис. 4. ИК спектр хумберстонита.  
Fig. 4. IR spectrum of humberstonite.

групп. Относительно широкая полоса при 755 см<sup>-1</sup> предположительно относится к либрационным колебаниям молекулы воды, образующей прочную водородную связь. Обертона и комбинационные моды проявляются в диапазоне 1750–2800 см<sup>-1</sup>, а полосы в интервале 400–530 см<sup>-1</sup> относятся к решеточным модам с участием либрационных колебаний SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Mg–O-валентных колебаний.

Примесь калиевой селитры проявляется в спектре в виде узкой полосы при 1384 см<sup>-1</sup>. Плечо при 1440 см<sup>-1</sup> и очень слабая полоса при 882 см<sup>-1</sup>, предположительно, относятся к примеси доломита. Общее содержание примесных фаз незначительно и не превышает первых процентов. Слабый дублет в области 2300–2400 см<sup>-1</sup> не относится к минеральным фазам и представляет собой неразрешенную

вращательную структуру антисимметричной валентной моды атмосферного диоксида углерода.

Тесно срастающаяся с хумберстонитом калиевая селитра диагностирована не только по данным ИК спектроскопии, но и качественным химическим анализом (обнаружены K, N и O) и рентгенографически (расчетные параметры ромбической элементарной ячейки:  $a = 5.413(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.097(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.535(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 322.19(6) \text{ \AA}^3$ ).

Сидеронатрит Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)·3H<sub>2</sub>O и метасидеронатрит Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)·H<sub>2</sub>O образуют тонкопластинчатые кристаллы до 20 мкм и их сростки до 0.1 мм, нарастающие на кубические кристаллы и зерна пирита (рис. 5а, б). Наиболее вероятно, что пирит присутствовал в виде включений в мергелях. По данным ЭДС в минералах установлены Na, Fe, S и O (рис. 5в), также наблюдаются малоинтенсивные пики Si и Al, возможно, связанные с механической примесью глинистых минералов. Диагностика сидеронатрита и метасидеронатрита подтверждена рентгенографически. Рассчитанные по рентгенограмме параметры ромбических элементарных ячеек сидеронатрита:  $a = 7.21(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.509(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.095(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1050.4(2) \text{ \AA}^3$ ; метасидеронатрита:  $a = 7.3928(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.044(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1645(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 849.8(2) \text{ \AA}^3$ . Находка метасидеронатрита, по всей видимости, является первой на территории Российской Федерации.

Натроярозит NaFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> образует зерна до 10 мкм, тесно срастающиеся с сидеронатритом и метасидеронатритом. Он установлен по данным полуколичественного химического состава (в сос-

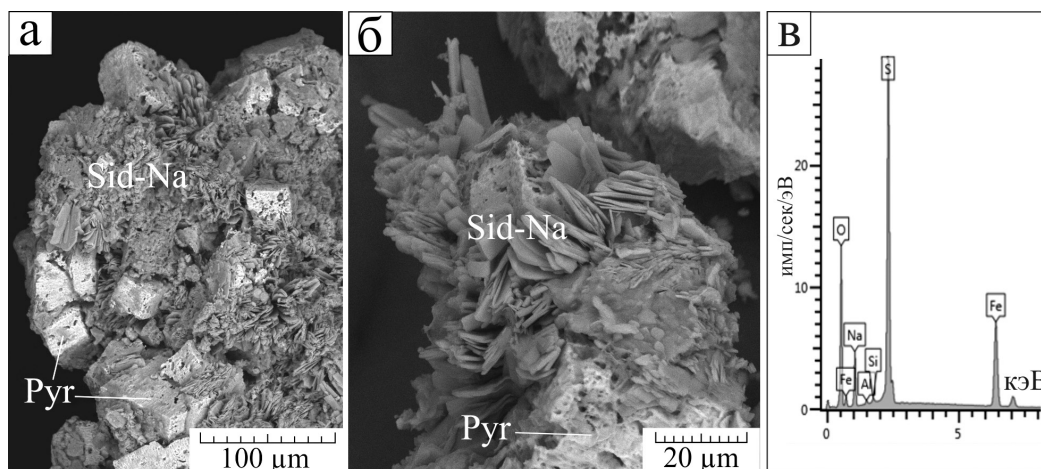


Рис. 5. Сидеронатрит/метасидеронатрит, обрастающий кристаллы пирита: а – общий вид агрегата, б – пластинчатые кристаллы, в – ЭД спектр.

Fig. 5. Sideronatrite/metasideronatrite overgrowing pyrite crystals: а – general view of the aggregate, б – platy crystals, в – ED spectrum.



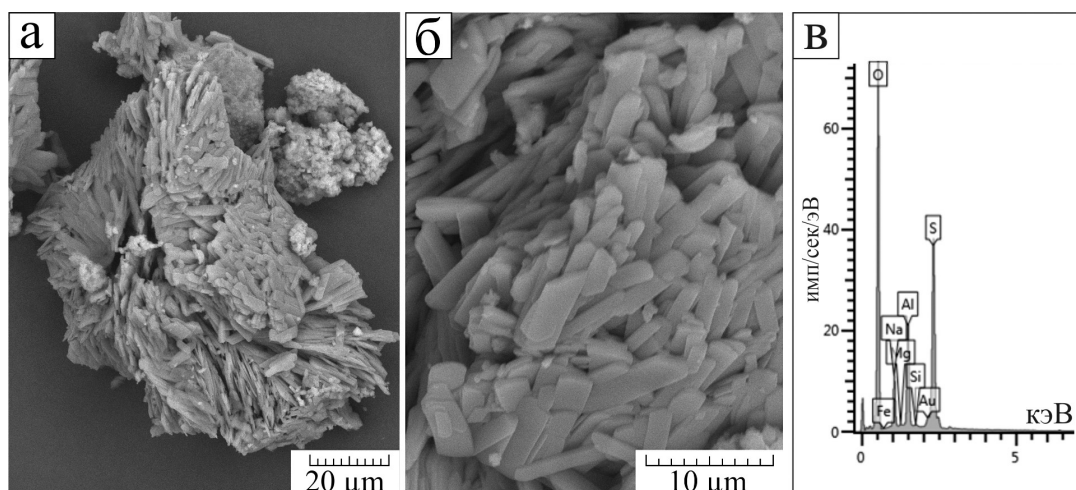


Рис. 6. Тамаругит, проба Rrov-02:

а – общий вид агрегата, б – субпараллельный рост пластинчатых кристаллов; в – ЭД спектр (здесь и на рис. 7, пик Au вызван напылением образца).

Fig. 6. Tamarugite, sample Rrov-02:

а – general view of the aggregate, б – subparallel growth of lamellar crystals; в – ED spectrum (here and in Fig. 7, the Au maximum is caused by coating of the sample).

таве присутствуют только Na, K, Fe, S и O в примерном соотношении  $(\text{Na}_{0.79}\text{K}_{0.21})_{1.00} : \text{Fe}_{3.00} : \text{S}_{2.00}$  и рентгенографически (расчетные параметры гексагональной элементарной ячейки  $a = 7.3029(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.688(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 770.8(2) \text{ \AA}^3$  соответствуют структурному типу алунита).

*Тамаругит*  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  представлен агрегатами до 0.1 мм, образованными субпараллельными срастаниями пластинчатых кристаллов с размерами по длинной стороне 5–10 мкм (рис. 6а, б). Минерал диагностирован по химическому составу (Na, Al, S, O с незначительными, возможно, механическими примесями Mg и Si (рис. 4в)) и рентгеновским данным (расчетные параметры моноклинной элементарной ячейки  $a = 7.494(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 25.167(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.103(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.29(2)^\circ$ ,  $V = 1146.1(2) \text{ \AA}^3$ ).

*Эпсомит*  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  образует колломорфные корки (рис. 7а). Минерал установлен по химическому составу (преобладающие компоненты – Mg, S и O при подчиненном количестве Fe, в примерном соотношении  $(\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})_{1.00} : \text{S}_{1.00}$  (рис. 7б)) и рентгенографически (расчетные параметры ромбической элементарной ячейки ( $a = 11.797(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.082(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.808(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 970.3(2) \text{ \AA}^3$ ) отвечают эпсомиту). Также следует отметить, что температурно-влажностные условия пещеры ( $t \approx 15\text{--}20^\circ\text{C}$ ,  $f > 70\%$ ) соответствуют полю стабильности этого сульфата (Chou, Seal, 2003).

## Обсуждение

Общей проблемой интерпретации полученных результатов является неопределенность источника  $\text{SO}_4^{2-}$  для сульфатов и  $\text{NO}_3^-$  для хумберстонита. Источник сульфатной серы может быть связан как с окислением сульфидов, выявленных в ряде проб, так и с окислением  $\text{H}_2\text{S}$  из воздуха. В перспективе эта проблема может быть решена с помощью изотопных методов.

Редкий сульфат-нитрат хумберстонит был открыт на месторождении селитры в пустыне Атакама (Mrose et al., 1970). Имеются упоминания о его находках в Китае, Намибии, Испании (Tang, 2005; Eckardt, Drake, 2011; Benavente et al., 2018). Техногенный хумберстонит описан в виде высолов на строительных материалах (Бессонов, Баранов, 2014; Ordóñez et al., 2016; Vettori et al., 2016). Как правило, все местонахождения природного хумберстонита находятся в регионах с засушливым климатом.

На месте отбора хумберстонита в портале тоннеля нет признаков зоогенных отложений, поэтому органический источник  $\text{NO}_3^-$  представляется маловероятным. Развитие хумберстонита локализовано в потолочной части тоннеля, по пути движения теплого воздуха со стороны термального озера. Это позволяет предположить, что часть элементов мигрирует в виде газообразных веществ. Учитывая

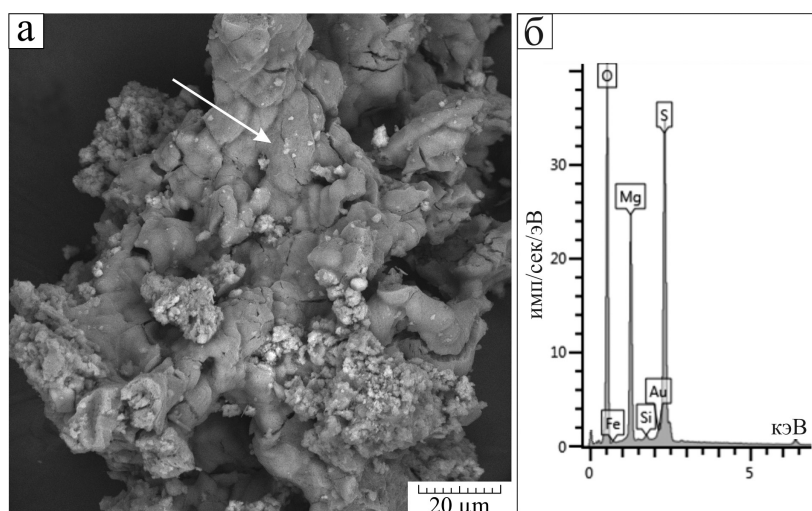


Рис. 7. Эпсомит, проба Rrov-02:

а – корки колломорфного облика; б – ЭД спектр (пик Si, вероятно, объясняется механической примесью кварца, пик Au – напылением образца).

Fig. 7. Epsomite, sample Rrov-02:

а – colloform crusts; б – ED spectrum (the Si maximum is probably explained by quartz inclusions, the Au, a maximum is explained by coating of the sample).

расположение полости над молодым интрузивом с магматической камерой на глубине приблизительно 9 км, а также наличие глубинных разломов, выводящих на поверхность эндогенные газы (Хаустов, 2013), можно предположить эндогенный гидротермальный источник азота в форме газобразного  $\text{NH}_3$  (Valentino et al., 1999) с его последующей нитрификацией, т. е. окислением до нитрита, а затем до нитрата в результате метаболизма нитрифицирующих бактерий. Также весьма вероятно антропогенное происхождение  $\text{NO}_3^-$ , при использовании для проходки тоннеля взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры.

Тамаругит – редкий Na-Al сульфат, тяготеющий к кислым обстановкам вулканических fumarol (Lombardi, Sposato, 1981), горелых отвалов (Проскурня, 2019), зон окисления сульфидных месторождений (Fitzpatrick et al., 2010). В подземных условиях тамаругит был идентифицирован в вулканической пещере Гротта делло Зольфо в Италии еще более века назад (Zambonini, 1907). Он также был описан в вулканических пещерах Алюм в Италии (Forti et al., 1996) и Рутапу в Новой Зеландии (Rodgers et al. 2000). В условиях карбонатного карста тамаругит был обнаружен в пещерах Диана в Румынии, Агия Параскеви на полуострове Кассандра в Греции (Lazaridis et al., 2011), Кассано алло Ионио в Италии (D'Angeli et al., 2019). Все находки в пещерах карбонатного карста относятся к объектам актив-

ного сернокислотного спелеогенеза, связанного с окислением  $\text{H}_2\text{S}$ , источником которого являются подземные воды. Происхождение тамаругита в тоннеле Пятигорского провала можно объяснить сернокислотным разложением глинистых алюмосиликатных минералов (источник Al и Na) из палеоценовых мергелей.

Сидеронатрит – относительно редкий сульфат, который образуется в кислых условиях при  $\text{pH} < 2.5$  (Ventrucci et al., 2013). Метасидеронатрит псевдоморфно замещает частично дегидратированный сидеронатрит (Matýsek et al., 2014). В подземных условиях он отмечен в заброшенном Pb-Zn-Ag-Sb руднике Арджентьера и Италии, где его происхождение связывается с окислением сульфидов при аэрации морским воздухом, насыщенным Na и Cl (Ara et al., 2013). Известны находки этого минерала в угольных шахтах Верхнесилезского бассейна в Чехии, где его происхождение также связано с окислением сульфидов (Matýsek et al., 2014). В тоннеле Пятигорского провала сидеронатрит обрастает кристаллы пирита, которые послужили источниками Fe и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Источник Na может иметь субэвральное происхождение и быть связанным с водами подземного озера.

Осаждения минералов группы алуниита (включая натроярозит) требует высоких значений Eh и низких значений  $\text{pH} < 3$  (Stoffregen et al., 2000). Эти минералы в малых количествах встречаются в пещерах «обычного» эпигенного карста (Tamaş et al.,



2011; Wray, 2011), где их происхождение связано с локальным окислением сульфидов или с ферролизом растворенного железа в присутствии сульфат-ионов. Но особо широкое распространение минералы группы алунита имеют в пещерах, содержащих  $H_2S$ -воды, где они образуются за счет сернокислотного гидролиза алюмосиликатов (Polyak, Provencio, 2001; D'Angeli et al., 2019; Chervyatsova et al., 2020). Происхождение описанного нами натроярозита, скорее всего, связано с окислением зерен пирита в мергелях.

Эпсомит довольно часто встречается в подземных условиях. Впервые эпсомит в качестве пещерного минерала был описан из гипсовых пещер Болоньи (Италия) более 200 лет назад (Laghi, 1806). В настоящее время он считается распространенным пещерным минералом, формирующимся за счет испарительного насыщения поровых растворов в пещерах как сульфатного, так и карбонатного карста при наличии  $SO_4^{2-}$  и  $Mg^{2+}$  (Harmon et al., 1983; Palmer, 2016). В пещерах с  $H_2S$ -водами эпсомит обнаружен в пещерах Диана в Румынии (Onac et al., 2013), Аква Минтита и Кассано алло Ионио в Италии (D'Angeli et al., 2019). Судя по морфологии эпсомита из Пятигорского провала (колломорфные корки, покрывающие сульфатные минералы более ранней генерации) можно предположить, что он образуется в более сухие периоды при испарении пленочных и капиллярных растворов.

### Заключение

На наш взгляд, разнообразие сульфатов, выявленных в тоннеле Пятигорского провала, определяется следующими факторами и условиями: 1) привнесением веществ из термального озера с  $H_2S$ -водами в газовой и аэрозольной формах; 2) полиминеральным составом реакционных субстратов – мергелей палеоценового возраста и доломитовых блоков порталной обделки; 3) хорошей аэрацией атмосферным воздухом, допускающим испарительное концентрирование растворов. Ассоциация тамаругита, сидеронатрита, метасидеронатрита и натроярозита, развитая в ближней части тоннеля, на мергелях палеоценового возраста, маркирует сернокислые условия с  $pH < 3$ . Источник  $SO_4^{2-}$  может быть связан как с окислением пирита, так и с окислением  $H_2S$  из воздуха (при этом, возможно, действуют оба механизма). Общим для этих минералов является наличие Na, источник которого, скорее всего, связан с испарениями подземного

озера. Проявления хумберстонита и эпсомита, вероятно, имеют эпигенетический характер и связаны с испарительным насыщением капиллярных и пленочных растворов в сухие периоды.

*Авторы выражают благодарность И.И. Музабирову и С.Н. Сергееву (ИПСМ УНЦ РАН) за содействие в аналитических работах, Э.В. Сокол (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия) за ценные замечания, позволившие существенно улучшить качество рукописи.*

### Литература

**Бессонов И.В., Баранов В.В.** (2014). Причины появления и способы устранения высолов на кирпичных стенах зданий. *Жилищное строительство*, 7, 39–43.

**Бондарева Г.Л.** (2011) Гидрогеодинамические и гидрогеохимические особенности Пятигорского месторождения минеральных вод. *Автореф. дис. на соиск. степ. канд. геол.-мин. наук*. Пермь, 24 с.

**Дублянский В.Н., Кикнадзе Т.З.** (1984) Гидрогеология карста Альпийской складчатой области юга СССР. М., Наука, 125 с.

**Лаврищев В.А., Греков И.И., Семенов В.М., Ермаков В.А. и др.** (2011) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Скифская. Лист L-38. Пятигорск. Объяснительная записка. СПб, Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 420 с.

**Невская Т.А.** (2015) Памятники и памятные места имперского периода как историко-культурный бренд Ставрополя / Культурно-познавательный туризм юга России как стратегический ресурс укрепления российской государственности. Новороссийск, Южный филиал Российского научно-исследовательского института культурного и природного наследия имени Д.С. Лихачева, 224–232.

**Проскурня Ю.А.** (2019) Минералогическая изученность Донбасса. *Инновационные перспективы Донбасса*. Донецк, ДонНТУ, 151–154.

**Хаустов В.В.** (2013) Модель формирования углекислых гидротерм большого Кавказа с учетом особенностей его глубинной геодинамики. *Альманах Пространство и Время*, 4(1), 2227-9490e-aprov\_e-ast4-1.2013.24 (электронное научное издание)

**Ara D., Sanna L., Rossi A., Galli E., De Waele J.** (2013). Minerali secondari in ambiente sotterraneo: la miniera dell'Argentiera (Sardegna nord-occidentale). *EUT Edizioni Università di Trieste*, 290–295.

**Benavente D., Pla C., Elena-Carbonell J.M., Spairani Y., Grossi C.M.** (2018). Intensive damage due to salt crystallisation by rising damp in the Colegio Santo Domingo of Orihuela (Spain). *Conserving Cultural Heritage: Proceedings of the 3rd International Congress on*

*Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage (Techno Heritage 2017)*, 273–275.

**Chervyatsova O.Y., Potapov S.S., Kuzmina L.Y., Dublyansky Y.V., Sadykov S.A., Kiseleva D.V., Okuneva T.G., Dzhabrailov S.M., Samokhin G.V.** (2020) Sulfuric acid speleogenesis in the North Caucasus: Sharo-Argun valley Caves (Chechen Republic, Russia). *Geomorphology*, **369**, 107346.

**Chou I.M., Seal R.R.** (2003) Determination of epsomite – hexahydrate equilibria by the humidity buffer technique at 0.1 MPa with implications for phase equilibria in the system  $MgSO_4-H_2O$ . *Astrobiology*, **3**, 619–630.

**D'Angeli I.M., Carbone C., Nagostinis M., Parise M., Vattano M., Madonia G., De Waele J.** (2019) New insights on secondary minerals from Italian sulfuric acid caves. *International Journal of Speleology*, **47** (3), 271–291.

**Eckardt F.D., Drake N.** (2011) Introducing the Namib Desert Playas. *Sabkha Ecosystems*, **3**. Springer, Africa and Southern Europe. Dordrecht, 19–25.

**Fitzpatrick R., Shand P., Raven M., McClure S.** (2010) Occurrence and environmental significance of sideronatrite and other mineral precipitates in Acid Sulfate Soils. *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*, 1–6.

**Forti P., Panzica La Manna M., Rossi A.** (1996). The peculiar mineralogical site of the Alum cave (Vulcano, Sicily). 7th International Symposium on Vulcanospeleology, Canarie 1994, 35–44.

**Harmon R.S., Atkinson T.C., Atkinson J.L.** (1983) The mineralogy of Castleguard cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada. *Arctic and Alpine Research*, (15)4, 503–516.

**Klimchouk A.B.** (2007) Hypogene speleogenesis: hydrogeological and morphogenetic perspective. *National Cave and Karst Research Institute, Special Paper 1*, Carlsbad, 106 p.

**Laghi T.** (1806) Di un nuovo sale fossile scoperto nel bolognese. *Memorie Istituto Nazionale Italiano*, **1** (1), 19–26.

**Lazaridis G., Melfos V., Papadopoulou L.** (2011). The first cave occurrence of orpiment (N. Greece). *International Journal of Speleology*, **40**(2), 133–139.

**Lombardi G., Sposato A.** (1981). Tamarugite from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *The Canadian Mineralogist*, **19**(3), 403–407.

**Matýšek D., Jirásek J., Osovský M., Skupien P.** (2014) Minerals formed by the weathering of sulfides in mines of the Czech part of the Upper Silesian Basin. *Mineralogical Magazine*, **78**(5), 1265–1286.

**Mrose M.E., Fahey J.J., Ericksen G.E.** (1970) Mineralogical studies of the nitrate deposits of Chile. III. Humberstonite,  $K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , a new saline mineral. *American Mineralogist*, **55**, 1518–1533.

**Onac B.P., Pușcaș C.M., Effenberger H.S., Povară I., Wynn J.G.** (2013). The hypogene origin of Diana Cave (Romania) and its sulfuric acid weathering

environment. *Proceedings of the 16th International Congress of Speleology*. Brno, Czech Republic. Vol. 3, 470–473.

**Ordóñez S., La Iglesia Á., Louis M., García-del-Cura M.Á.** (2016). Mineralogical evolution of salt over nine years, after removal of efflorescence and saline crusts from Elche's Old Bridge (Spain). *Construction and Building Materials*, **112**, 343–354.

**Palmer A.N.** (2016) The Mammoth Cave system, Kentucky, USA. *Boletín Geológico y Minero*, **127**(1), 131–145.

**Polyak V.J., Provencio P.** (2001) By-product materials related to  $H_2S-H_2SO_4$  influenced speleogenesis of Carlsbad, Lechuguilla, and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, **63**(1), 23–32.

**Rodgers K.A., Hamlin K.A., Browne P.R.L., Campbell K.A., Martin R.** (2000). The steam condensate alteration mineralogy of Ruatapu cave, Orakei Korako geothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Mineralogical Magazine*, **64**(1), 125–142.

**Tămaș T., Kristály F., Barbu-Tudoran L.** (2011) Mineralogy of Iza Cave (Rodnei Mountains, N. Romania). *International Journal of Speleology*, **40**(2), 171–179.

**Tang Y.** (2005). Non-metallic deposits of Xinjiang, China [Zhongguo Xinjiang Fei Jinshu Kuangchuang]. *Geological Publishing House (Beijing)*, 289 p.

**Vakhrushev B.A.** (2009) Peculiar features of hypogene speleogenesis in the folded mountain region of the Western Caucasus. *Hypogene speleogenesis and karst hydrogeology of artesian basins*. Ukrainian Institute of Speleology and Karstology, Special Paper 1 (Klimchouk A.B. and Ford D.C., eds.), 271–274.

**Valentino G.M., Cortecchi G., Franco E., Stanzione D.** (1999) Chemical and isotopic compositions of minerals and waters from the Camp Flegrei volcanic system, Naples, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **91**, 329–344.

**Ventruti G., Scordari F., Della Ventura G., Bellatreccia F., Gualtieri A.F., Lausi A.** (2013). The thermal stability of sideronatrite and its decomposition products in the system  $Na_2O-Fe_2O_3-SO_2-H_2O$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**(8), 659–670.

**Vettori S., Bracci S., Cantisani E., Riminesi C., Sacchi B., D'Andria F.** (2016). A multi-analytical approach to investigate the state of conservation of the wall paintings of Insula 104 in Hierapolis (Turkey). *Microchemical Journal*, **128**, 279–287.

**Wray R.A.L.** (2011) Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-Eastern Australia. *International Journal of Speleology*, **40**(2), 109–116.

**Zambonini F.** (1907) Su alcuni minerali della Grotta dello Zolfo a Miseno. *Rendiconti Accademia delle Scienze*, **3**(46), 324–331.

## References

- Ara D., Sanna L., Rossi A., Galli E., De Waele J.** (2013) Minerali secondari in ambiente sotterraneo: la miniera dell'Argentiera (Sardegna nord-occidentale). *EUT Edizioni Università di Trieste*, 290–295.
- Benavente D., Pla C., Elena-Carbonell J. M., Spairani Y., Grossi C. M.** (2018). Intensive damage due to salt crystallisation by rising damp in the Colegio Santo Domingo of Orihuela (Spain). *Conserving Cultural Heritage: Proceedings of the 3rd International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage (Techno Heritage 2017)*, 273–275.
- Bessonov I.V., Baranov V.V.** (2014) [Reasons for the formation and remedy of efflorescence on building brick walls]. *Zhilishchnoe stroitelstvo [Housing construction]*, 7, 39–43. (in Russian)
- Bondareva G.L.** (2011) [Hydrogeodynamic and hydrogeochemical features of Pyatigorsk mineral water deposit]. *Abstract of Dissertation of Candidate of Geological-Mineralogical Sciences*. Perm, 24 p. (in Russian)
- Chervyatsova O.Y., Potapov S.S., Kuzmina L.Y., Dublyansky Y.V., Sadykov S.A., Kiseleva D.V., Okuneva T.G., Dzhabrailov S.M., Samokhin G.V.** (2020). Sulfuric acid speleogenesis in the North Caucasus: Sharo-Argun valley Caves (Chechen Republic, Russia). *Geomorphology*, **369**, 107346.
- Chou I.M., Seal R.R.** (2003) Determination of epsomite – hexahydrate equilibria by the humidity buffer technique at 0.1 MPa with implications for phase equilibria in the system  $MgSO_4-H_2O$ . *Astrobiology*, **3**, 619–630.
- D'Angeli I.M., Carbone C., Nagostinis M., Parise M., Vattano M., Madonia G., De Waele J.** (2019) New insights on secondary minerals from Italian sulfuric acid caves. *International Journal of Speleology*, **47**(3), 271–291.
- Dublianskiy V.N., Kiknadze T.Z.** (1984) [Karst hydrogeology of the Alpine fold region of the southern part of the USSR]. Moscow, Nauka, 125 p. (in Russian)
- Eckardt F.D., Drake N.** (2011) Introducing the Namib desert playas. *Sabkha Ecosystems*, **3**. Springer, Africa and Southern Europe. Dordrecht, 19–25.
- Fitzpatrick R., Shand P., Raven M., McClure S.** (2010) Occurrence and environmental significance of sideronatrite and other mineral precipitates in Acid Sulfate Soils. *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*, 1–6.
- Forti P., Panzica La Manna M., Rossi A.** (1996). The peculiar mineralogical site of the Alum cave (Vulcano, Sicily). 7th International Symposium on Vulcanospeleology, Canarie 1994, 35–44.
- Harmon R.S., Atkinson T.C., Atkinson J.L.** (1983) The mineralogy of Castleguard cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada. *Arctic and Alpine Research*, **15**(4), 503–516.
- Khaustov V.V.** (2013) [Model of the formation of carbon dioxide fluids in the Greater Caucasus and peculiarities of its deep geodynamics]. *Electronnoye nauchnoe izdanie Almanakh prostranstvo i vremya [Electronic scientific publication Almanac Space and Time]*, **4**(1), 2227-9490e-aprov\_r\_e-ast4-1.2013.24 (in Russian)
- Klimchouk A.B.** (2007) Hypogene speleogenesis: hydrogeological and morphogenetic perspective. *National Cave and Karst Research Institute, Special Paper 1*, Carlsbad, 106 p.
- Laghi T.** (1806) Di un nuovo sale fossile scoperto nel bolognese. *Memorie Istituto Nazionale Italiano*, **1**(1), 19–26.
- Lavrishchev V.A., Grekov I.I., Semenov V.M., Ermakov V.A. et al.** (2011) [State geological map of the Russian Federation, scale 1 : 1 000 000 (third generation). Scythian series. Sheet L-38. Pyatigorsk. Explanatory note]. St. Petersburg, Kartograficheskaya fabrika VSEGEI, 420 p. (in Russian)
- Lazaridis G., Melfos V., Papadopoulou L.** (2011). The first cave occurrence of orpiment (N. Greece). *International Journal of Speleology*, **40**(2), 133–139.
- Lombardi G., Sposato A.** (1981) Tamarugite from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *The Canadian Mineralogist*, **19**(3), 403–407.
- Matýšek D., Jirásek J., Osovský M., Skupien P.** (2014). Minerals formed by the weathering of sulfides in mines of the Czech part of the Upper Silesian Basin. *Mineralogical Magazine*, **78**(5), 1265–1286.
- Mrose M.E., Fahey J.J., Ericksen G.E.** (1970): Mineralogical studies of the nitrate deposits of Chile. III. Humberstonite,  $K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , a new saline mineral. *American Mineralogist*, **55**, 1518–1533.
- Nevskaya T.A.** (2015) [Monuments and memorable places of the imperial period as a historical and cultural brand of Stavropol'e]. In: *Kulturno-poznavatel'nyy turizm yuga Rossii kak stratigicheskii resurs ukrepleniya rossiyskoy gosudarstvennosti [Cultural and educational tourism in the southern part of Russia as a strategic resource for strengthening Russian statehood]*. Novorossiysk, Juzhnyy filial Rossiyskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta kul'turnogo i prirodnogo naslediya im. D.S. Lichacheva, 224–232. (in Russian)
- Onac B.P., Puşcaş C.M., Effenberger H.S., Povară I., Wynn J.G.** (2013). The hypogene origin of Diana Cave (Romania) and its sulfuric acid weathering environment. *Proceedings of the 16th International Congress of Speleology*. Brno, Czech Republic. Vol. 3, 470–473.
- Ordóñez S., La Iglesia Á., Louis M., García-del-Cura M.Á.** (2016). Mineralogical evolution of salt over nine years, after removal of efflorescence and saline crusts from Elche's Old Bridge (Spain). *Construction and Building Materials*, **112**, 343–354.
- Palmer A.N.** (2016) The Mammoth cave system, Kentucky, USA. *Boletín Geológico y Minero*, **127**(1), 131–145.
- Polyak V.J., Provencio P.** (2001) By-product materials related to  $H_2S-H_2SO_4$  influenced speleogenesis of Carlsbad,



Lechuguilla, and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studie*, **63**(1), 23–32.

**Proskurnia Yu.A.** (2019) [Mineralogical study of Donbass]. *Innovatsionnye perspektivy Donbassa [Innovative perspectives of Donbass]*. Donetsk, DonNTU, 151–154.

**Rodgers K.A., Hamlin K.A., Browne P.R.L., Campbell K.A., Martin R.** (2000). The steam condensate alteration mineralogy of Ruatapu cave, Orakei Korako geothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Mineralogical Magazine*, **64**(1), 125–142.

**Tămaş T., Kristály F., Barbu-Tudoran L.** (2011) Mineralogy of Iza Cave (Rodnei Mountains, N. Romania). *International Journal of Speleology*, **40**(2), 171–179.

**Tang Y.** (2005). Non-metallic deposits of Xinjiang, China [Zhongguo Xinjiang Fei Jinshu Kuangchuang]. *Geological Publishing House (Beijing)*, 289 p.

**Vakhrushev B.A.** (2009). Peculiar features of hypogene speleogenesis in the folded mountain region of the Western Caucasus. *Hypogene speleogenesis and karst hydrogeology of artesian basins*. Ukrainian Institute of Speleology and Karstology, Special Paper 1 (Klimchouk A.B. and Ford D.C, eds.), 271–274.

**Valentino G.M., Cortecci G., Franco E., Stanzione D.** (1999) Chemical and isotopic compositions of minerals and waters from the Camp Flegrei volcanic system, Naples, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **91**, 329–344.

**Ventruți G., Scordari F., Della Ventura G., Bellatreccia F., Gualtieri A. F., Lausi A.** (2013). The thermal stability of sideronatriite and its decomposition products in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**(8), 659–670.

**Vettori S., Bracci S., Cantisani E., Riminesi C., Sacchi B., D'Andria F.** (2016). A multi-analytical approach to investigate the state of conservation of the wall paintings of Insula 104 in Hierapolis (Turkey). *Microchemical Journal*, **128**, 279–287.

**Wray R.A.L.** (2011) Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-Eastern Australia. *International Journal of Speleology*, **40**(2), 109–116.

**Zambonini F.** (1907) Su alcuni minerali della Grotta dello Zolfo a Miseno. *Rendiconti Accademia delle Scienze*, **3**(46), 324–331.