Исследовательская статья / Research article

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-4-4
УДК 551.442

Первые данные о минералах Спиринской пещеры (Восточный Саян, Тофалария, Россия)

Е.П. Базарова[1], А.В. Касаткин[2], Н.В. Чуканов[3]

[1] Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова 128, г. Иркутск, 664033 Россия; bazarova@crust.irk.ru
[2] Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр. 18, корп. 2, г. Москва, 119071 Россия
[3] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Московская обл., пр. Академика Семенова 1, г. Черноголовка, 142432 Россия

Статья поступила в редакцию 00.00.2026 г., после доработки 00.00.2026 г., принята к печати 00.00.2026 г

Аннотация. В Спиринской пещере, расположенной в Восточном Саяне на территории Тофаларии (Иркутская обл.), установлены аллофан $Al_2O_3(SiO_2)_{1.3\text{-}2.0}\cdot 2.5\text{–}3H_2O$ (впервые в пещерах России) и сауконит $Na_{0.3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2\cdot 4H_2O$. Аллофан слагает натечные коры мощностью до 1 см на потолке пещеры и обломках вмещающих пород. Минерал диагностирован качественно по химическому составу (резко доминирующие пики Al, Si и O на энергодисперсионном спектре) и ИК спектру (сильные полосы в диапазонах 3200–3500, 1630–1640 и 1000–1200 $см^{-1}$ и полоса с максимумом около 580 $см^{-1}$). В черных прослоях натечных кор с ним тесно срастается сауконит (доминирующие в химическом составе Si, Al и Zn; полосы при 458, 650, 1011, 1626 и 3422 $см^{-1}$ в ИК спектре и сильные отражения на 7.83, 4.57, 2.65 и 1.54 Å на дифрактограмме). В ассоциации с ними обнаружены родохрозит и рентгеноаморфные оксиды и гидроксиды Mn (вад). В составе вмещающих пород, в которых расположена пещера, выявлены кианит и ряд редких минералов, в том числе алланит-(Nd) (вторая находка на территории России), пумпеллиит-(Mg) и цельзиан.

Ключевые слова: аллофан, сауконит, алланит-(Nd), Спиринская пещера, Восточный Саян.

Финансирование. ИК спектроскопическое исследование выполнено в соответствии с темой государственного задания ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии (номер государственной регистрации 124013100858-3).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. Е.П. Базарова – разработка концепции, полевые и аналитические работы, написание рукописи; А.В. Касаткин – химические и рентгеновские анализы, написание рукописи; Н.В. Чуканов – инфракрасная спектроскопия, написание рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования. Базарова Е.П., Касаткин А.В., Чуканов Н.В. Первые данные о минералах Спиринской пещеры (Восточный Саян, Тофалария, Россия). *Минералогия*, 2026, 12(4), 0–00. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-4-4

not reviewed

First data on minerals of the Spirinskaya cave (Eastern Sayan, Tofalaria, Russia)

E.P. Bazarova[1], A.V. Kasatkin[2], N.V. Chukanov[3]

[1] Institute of the Earth Crust SB RAS, ul. Lermontov 128, Irkutsk, 664033 Russia; bazarova@crust.irk.ru

[2] Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninskiy pr. 18/2, Moscow, 119071 Russia

[3] Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

Received 00.00.2026, revised 00.00.2026, accepted 00.00.2026

Abstract. Allophane $Al_2O_3(SiO_2)_{1.3\text{-}2}\cdot 2.5\text{-}3H_2O$ (for the first time in Russian caves) and sauconite $Na_{0.3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2\cdot 4H_2O$ are identified in the Spirinskaya cave, which is located in the Eastern Sayan within the Tofalaria region (Irkutsk oblast). Allophane forms flowstone crusts up to 1 cm thick on the cave ceiling and on fragments of the host rock. The mineral is identified on the basis of the presence of strongly dominant Al, Si and O peaks on an energy-dispersive spectrum and IR spectrum (strong bands in the 3200–3500, 1630–1640, and 1000–1200 cm^{-1} ranges and a band with a maximum near 580 cm^{-1}). Within the black layers of these crusts allophane is intimately intergrown with sauconite. The latter is identified by dominant Si, Al and Zn in its chemical composition, bands at 458, 650, 1011, 1626 и 3422 cm^{-1} in the IR spectrum and main *d* spacings at 7.83, 4.57, 2.65 и 1.54 Å in the X-Ray powder diffraction data. Rhodochrosite and X-ray amorphous Mn oxides and hydroxides (wad) are found in assemblage with these minerals. Kyanite and a number of rare minerals are identified in host rock including allanite-(Nd) (the second such find in Russia), pumpellyite-(Mg), and celsian.

Keywords: allophane, sauconite, allanite-(Nd), Spirinskaya cave, Eastern Sayan.

Funding. The IR spectroscopic studies were supported by state contract of the Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS no. 124013100858-3.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest related to the manuscript.

Author contribution. E.P. Bazarova – conceptualization, field and analytical works, writing of the manuscript; A.V. Kasatkin – chemical and X-ray analyses, writing of the manuscript; N.V. Chukanov – infrared spectroscopy, writing of the manuscript. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.

For citation: Bazarova E.P., Kasatkin A.V., Chukanov N.V. First data on minerals of the Spirinskaya cave (Eastern Sayan, Tofalaria, Russia) *Mineralogy*, 2026, 12(4), 0–00. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-4-4

not corrected

ВВЕДЕНИЕ

Спиринская пещера в Восточном Саяне на западе Иркутской области входит в состав Урунгайского карстового комплекса. Пещеры комплекса располагаются в мраморах дербинской свиты нижнего протерозоя, прорываемых многочисленными интрузиями дербинского гранит-диоритового комплекса. Несмотря на то, что метаморфизованные мраморы являются слабокарстующимися породами, Урунгайский карстовый комплекс включает в себя пять подземных полостей. Одной из наиболее крупных пещер этого комплекса является Спиринская. Пещера была открыта в 1956 г., полностью пройдена в 1970 г. и регулярно посещается туристическими группами, но при этом до сих пор отсутствуют опубликованные сведения о ее минералогии. Данная работа является первой систематической сводкой минералогических данных по Спиринской пещере. В работе приводятся сведения о гипергенных минералах (аллофане и сауконите), формирующихся в карстовой полости, а также о некоторых минералах вмещающих пород, изменения которых могли повлиять на гипергенное минералообразование в пещере.

РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕЩЕРЕ

Урунгайский карстовый комплекс расположен в районе пос. Алыгджер на левом берегу руч. Верхний Урун-Ой (левый приток р. Уды) (рис. 1). Распадок ручья находится в разломной зоне субширотного направления. В структурном отношении

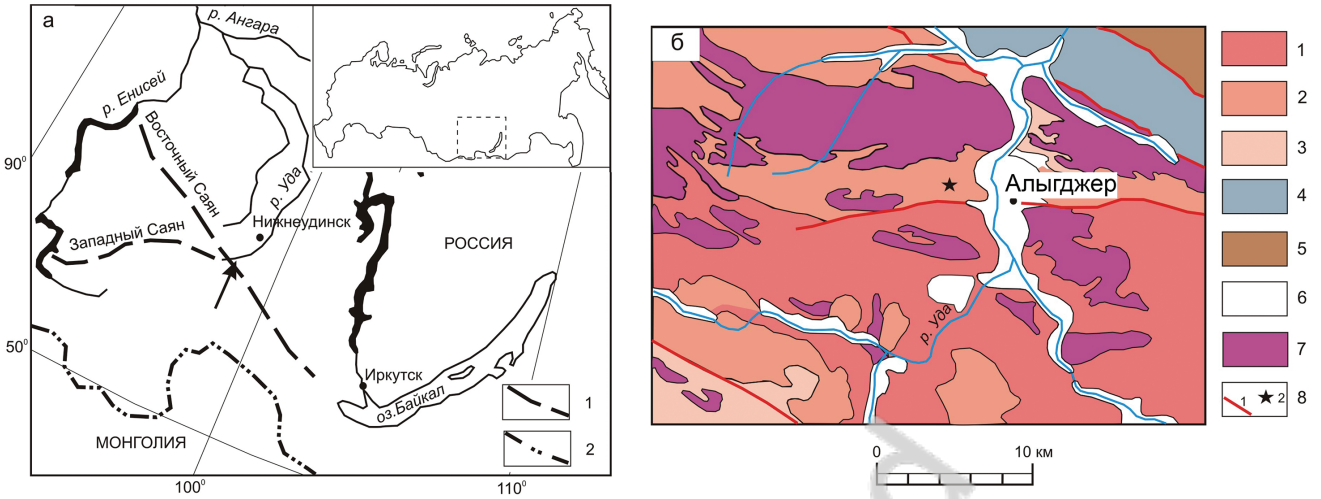


Рис. 1. Географическое положение пещеры (показано стрелкой) (а) и геологическая схема участка работ (б), по (Галимова и др., 2012а).

Рис. 1а: 1 – горные хребты, 2 – государственная граница. Рис. 1б: 1–3 – отложения верхнего протерозоя: 1 – алыгджерская свита, KR1al; 2 – дербинская свита, KR1dr; 3 – эденская свита, KR1ed; 4 – киченская свита среднего кембрия, €2kc; 5 – хальтинская свита нижнего девона D1hl; 6 – четвертичные отложения; 7 – дербинский диорит-гранитовый комплекс? γKR1d; 8 – разломы. Местонахождение пещеры показано звездочкой.

Fig. 1. Geographical position of the cave (indicated by arrow) (a) and geological scheme of the working area (б), after (Galimova et al., 2012a).

Fig. 1a: 1 – mountain ranges; 2 – state border. Fig. 1b: 1–3 – Upper Proterozoic rocks: 1 – Alygger Formation; 2 – Derbinskaya Formation; 3 – Eden Formation; 4 – Middle Cambrian Kichen Formation; 5 – Lower Devonian Khalta Formation; 6 – Quaternary deposits, 7 – Derbinskii diorite-granite complex; 8 – faults. Location of the cave is shown by a star.

Урунгайский карстовый комплекс приурочен к Дербинской складчатой зоне, входящей в состав Алтае-Саянской складчатой области.

В составе пород дербинской свиты преобладают мраморы (60–95 %), содержащие незначительное количество слюды, графита, пирита и кварца (Галимова и др., 2012). Также в составе свиты встречаются прослои и линзы мощностью до 100 м, представленные кварцитами, плагиогнейсами, биотитовыми, амфибол-биотитовыми, гранат-биотитовыми и пироксеновыми кристаллическими сланцами. Породы дербинской свиты подстилаются гнейсами и кристаллосланцами алыгджерской свиты, переход к которым происходит постепенно через переслаивание мраморов и гнейсов.

Породы дербинского гранит-диоритового комплекса сложены микроклином, плагиоклазом, кварцем, биотитом и акцессорными титанитом, цирконом, апатитом и пиритом и представлены микроклин-олигоклазовыми биотитовыми гранитами, лейкогранитами, диоритами и пегматитами (Галимова и др., 2012). Гранитоиды слагают согласные структурам вмещающих пород тела. На контакте с мраморами отмечены экзоконтактовые зоны гранат-диопсидовых скарнов. Эндоконтактовые изменения проявлены в образовании гнейсовидности (Галимова и др., 2012).

Спиринская пещера находится в 3.6 км от пос. Алыгджер на склоне горы на высоте 1327 м над уровнем моря (рис. 2а). Протяженность карстовой полости составляет 537 м при глубине 45 м. Пещера начинается колодцем глубиной 7 м, который приводит на первый уровень (этаж), имеющий лабиринтовое строение. Второй этаж отделен от первого колодцем глубиной 25 м и представляет собой зал размером 25 ´ 15 м. Ориентировка наиболее проработанных ходов первого этажа и зала на втором этаже совпадает с субширотным направлением разлома, к которому приурочено русло руч. Урун-Ой.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы отобраны в ходе исследовательских экспедиций в феврале 2025 и 2026 гг. (руководитель Э.А. Силушкина). В зале второго этажа собраны отломившиеся естественным путем драпировки – спелеотемы смешанного натечно-капельного пита-

not corrected

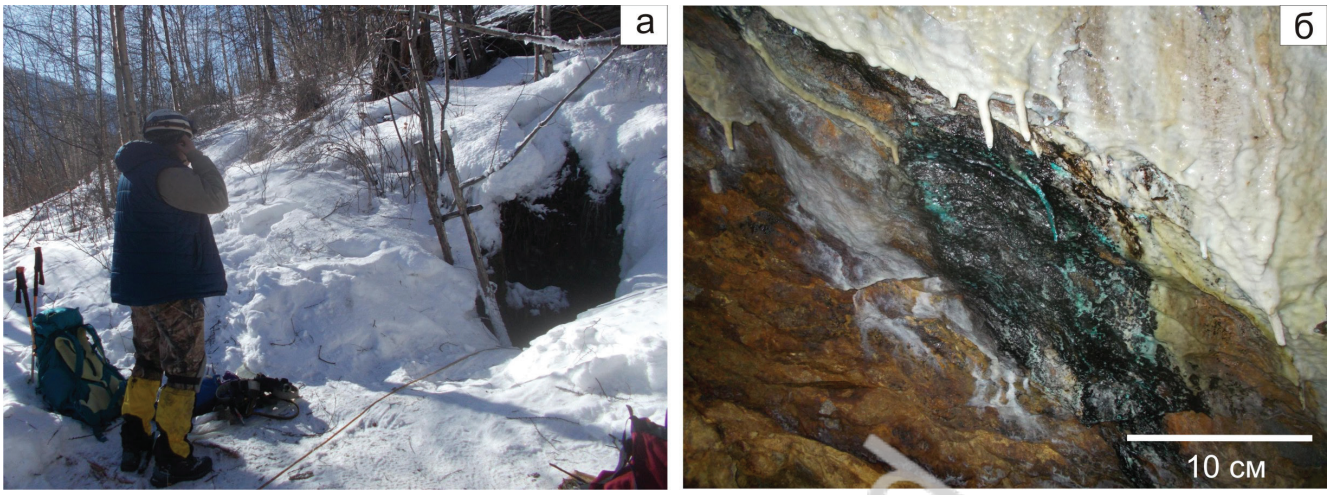


Рис. 2. Вход в Спиринскую пещеру (а) и переслаивание аллофана с вадом и сауконитом в пещере (б).
Fig. 2. Entrance to the Spirinskaya cave (a) and intercalation of allophane with wad and sauconite in the cave (b).

ния по классификации (Hill, Forti, 1997), отслоившиеся натечные корки (рис. 2б), а также образцы вмещающих пород – мраморов, гранитов и гранитогнейсов.

Химический состав образцов изучался с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi FlexSEM 1000 с энергодисперсионным (ЭД) детектором Xplore Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре зонда 2 мкм и поглощенном токе 5 нА на металлическом кобальте (аналитик А.В. Касаткин). При исследовании натечных корок, представляющих собой тонкозернистые смеси и тесные микросрастания разных фаз, химический состав определялся только качественно. Количественные химические анализы выполнены для редких минералов вмещающих пород. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: F*Kα* – CaF_2; Mg*Kα* – Mg_2SiO_4; Al*Kα* – кианит; Si*Kα* – SiO_2; K*Kα* – KBr; Ca*Kα* – волластонит; V*Kα* – ванадинит; Fe*Kα* – FeS_2; Sr*Lα* – SrF_2; Ba*Lα* – $BaSO_4$; Y*Lα* – $Y_3Al_5O_{12}$; La*Lα* – $LaPO_4$; Ce*Lα* – CeS; Pr*Lα* – PrF_3; Nd*Lα* – NdP_5O_{14}; Sm*Lα* – $Sm_3Fe_5O_{12}$.

Порошковые рентгенограммы получены на дифрактометре PowDiX 600 (Co*Kα* – излучение, фильтр Fe 50 мкм, ускоряющее напряжение 40 кВ, ток 15 мА, непрерывный режим, скорость сканирования 1°/мин, расстояние образец–детектор 150 мм; аналитик А.В. Касаткин). Дифракционные данные проинтегрированы в программном комплексе ALMAZ, версия 1.0.

ИК спектры образцов, запрессованных в таблетки с KBr, зарегистрированы на Фурье спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 $см^{-1}$ при разрешающей способности 4 $см^{-1}$ и числе сканирований, равном 16 (аналитик Н.В. Чуканов). В качестве образца сравнения, ИК спектр которого автоматически вычитался, использована таблетка KBr, не содержащая минералов.

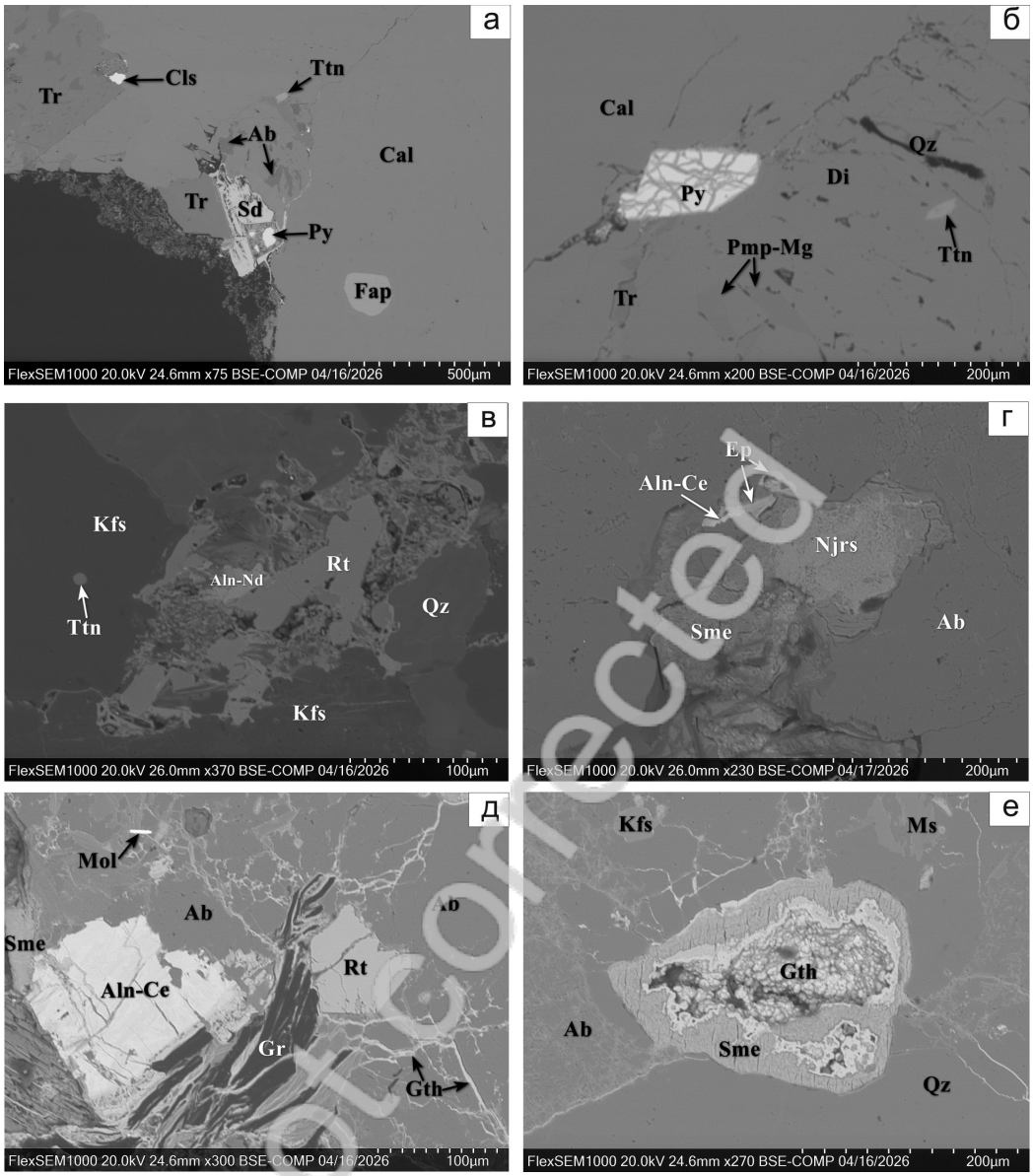
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Минералы вмещающих пород. Вмещающие породы в Спиринской пещере представлены мраморами, гранитами и гранитогнейсами (рис. 3).

Мраморы сложены кальцитом с примесью кварца, также среди породообразующих минералов отмечаются отдельные зерна и скопления зерен диопсида, графита, сидерита, альбита, калиевого полевого шпата и титанита, содержащего до 10.7 мас. % Al_2O_3 и до 4.4 мас. % F. Акцессорные минералы представлены клиноцоизитом, молибденитом, пиритом, пирротином, пумпеллиитом-(Mg), сидеритом, сфалеритом, тремолитом, фторапатитом, цельзианом и цирконом. Среди гипергенных минералов отмечены гётит и сапонит. Пирротин образует срастания с пиритом в кварце.

Самыми примечательными и редкими среди встреченных нами минералов являются цельзиан и пумпеллиит-(Mg). Первый образует включения до 40 мкм в кальците и тремолите (рис. 3а). Химический состав цельзиана (мас. %): SiO_2 31.85, Al_2O_3

not corrected



not corrected

Рис. 3. Взаимоотношения минералов во вмещающих мраморах (а, б) и гранитах (в–е): а – зерно цельзиана на контакте кальцита (Cal) и тремолита (Tr) в ассоциации с пиритом (Py), сидеритом (Sd), титанитом (Ttn), фторапатитом (Fap) и альбитом (Ab); б – кристалл пирита в кальцит -диопсидовой (Di) породе в ассоциации с зернами пумпеллиита-(Mg) (Pmp-Mg), тремолита, титанита и кварца (Qz); в – алланит-(Nd) (Aln-Nd) в рутиле (Rt) с калиевым полевым шпатом (Kfs), кварцем и титанитом; г – зерно натроярозита (Njrs) в альбите в ассоциации с алланитом-(Ce) (Aln-Ce), РЗЭ-содержащим эпидотом (Ep) и смектитом (Sme) ряда нонтронит-монтмориллонит; д – алланит-(Ce) в срастании с рутилом и графитом (Gr) в альбите в ассоциации с гётитом (Gth), молибденитом (Mol) и Fe-доминантным смектитом; е – гётитовый желвак с каймой Fe-доминантного смектита (Sme) в граните с калиевым полевым шпатом и мусковитом (Ms).

BSE фото. Аббревиатуры минеральных видов даны по (Warr, 2021).

Fig. 3. Mineral interrelations in host marbles (а, б) and granites (в–е): a – celsian grain at the contact of calcite (Cal) and tremolite (Tr) in assemblage with pyrite (Py), siderite (Sd), titanite (Ttn), fluorapatite (Fap) and albite (Ab); б – pyrite crystal in calcite-diopside (Di) matrix in assemblage with pumpellyite-(Mg) (Pmp-Mg), tremolite , titanite and quartz (Qz); в – allanite-(Nd) (Aln-Nd) in rutile with K-feldspar (Kfs), quartz and titanite; г – grain of natrojarosite (Njrs) in albite in assemblage with allanite-(Ce) (Aln-Ce), REE-bearing epidote (Ep) and smectite (Sme) of nontronite-montmorillonite series; д –allanite-(Ce) (Aln-Ce) intergrown with rutile and graphite (Gr) in albite in assemblage with goethite (Gth), molybdenite (Mol) and Fe-dominant smectite (Sme); e –goethite aggregate rimmed by Fe-dominant smectite in quartz-albite matrix with K-feldspar and muscovite (Ms).

BSE images. Abbreviations of mineral species are given according to (Warr, 2021).

26.84, CaO 0.45, BaO 39.49, SrO 0.75, сумма 99.38. Эмпирическая формула минерала (расчет на восемь атомов O): $Ba_{0.97}Ca_{0.03}Sr_{0.03}Al_{1.98}Si_{2.00}O_8$. Пумпеллиит-(Mg) слагает в диопсиде вытянутые кристаллы до 0.1 мм (рис. 3б). Его состав таков (мас. %, содержание H_2O вычислено по стехиометрии): SiO_2 38.15, Al_2O_3 25.62, MgO 4.75, CaO 23.76, V_2O_3 0.44, H_2O 6.50, F 0.95, –O=F –0.40, сумма 99.77. Он отвечает эмпирической формуле (расчет на три атома Si и 14 атомов O + F): $Ca_{2.00}Mg_{0.56}Al_{2.38}V^{3+}_{0.03}Si_{3.00}O_{11}((OH)_{1.41}F_{0.24}O_{0.35})_{\Sigma 2} \cdot H_2O$.

Граниты и гранитогнейсы сложены, преимущественно, кварцем, альбитом, калиевым полевым шпатом и слюдами (хлоритизированными биотитом и мусковитом). К акцессорным минералам относятся пирит, халькопирит, молибденит, фторапатит, ильменит, клинохлор, циркон, графит, рутил, титанит (беспримесный), клиноцоизит, торит, гипергенные смектиты (нонтронит и монтмориллонит), натроярозит и гётит. В этой же ассоциации установлено несколько редкоземельных (РЗЭ) минералов: РЗЭ-содержащий эпидот (до 5.7 мас. % Ce_2O_3, до 2.4 мас. % La_2O_3, до 1.6 мас. % Nd_2O_3, до 0.7 мас. % Pr_2O_3), алланит-(Ce), алланит-(Nd), ксенотим-(Y) и монацит-(Ce) (рис. 3в–е). Алланит-(Nd) образует включения до 50 мкм в рутиле (рис. 3в). Химический состав алланита-(Nd) (мас. %, все железо принято за Fe^{2+}, а содержание H_2O вычислено по стехиометрии): SiO_2 32.44, Al_2O_3 20.02, FeO 10.02, CaO 12.37, Y_2O_3 1.13, La_2O_3 0.71, Ce_2O_3 8.18, Pr_2O_3 1.59, Nd_2O_3 9.52, Sm_2O_3 1.94, H_2O 1.61, сумма 99.53. Состав отвечает эмпирической формуле (расчет на 13 атомов O): $(Ca_{1.23}Nd_{0.32}Ce_{0.28}Y_{0.06}Sm_{0.06}Pr_{0.05}La_{0.02})_{\Sigma 2.02}(Al_{2.19}Fe^{2+}_{0.78})_{\Sigma 2.97}Si_{3.01}O_{12}(OH)$.

Гипергенные минералы. Отобранные на втором этаже драпировки имеют длину до 5 см при толщине 0.5–1 см, а отслоившиеся натечные корки – мощность до 1 см. Образцы драпировок и натечных корок сложены переслаиванием белого порошковатого, бледно-зеленоватого массивного, синеватого-зеленого стекловидного и черного материала. На контакте с вмещающими породами наблюдаются рыжие порошковатые прослои, сложенные, преимущественно, гётитом (рис. 4а). Образцы натечных корок представляют собой тонкозернистые полифазные смеси, что чрезвычайно затрудняет их диагностику. Рентгенофазовый анализ показал, что бóльшая часть проб представляет собой рентгеноаморфные или близкие к таковым фазы.

Главным минералом натечных корок является аллофан – рентгеноаморфный гидросиликат алюминия $Al_2O_3(SiO_2)_{1.3\text{-}2}\cdot 2.5\text{–}3H_2O$, который подтверждается ИК спектром (рис. 5а). К нему, в частности, относятся полосы поглощения молекул воды (в диапазонах 3200–3500 и 1630–1640 $см^{-1}$), Si–O-валентных колебаний (в диапазоне 1000–1200 $см^{-1}$) и полоса с максимумом около 580 $см^{-1}$ (смешанная мода – комбинация деформационных колебаний углов O–Si–O и валентных колебаний связей Al–O в октаэдрах AlO_6). Слабые полосы при 1416, 1418 и 1433 $см^{-1}$ обусловлены незначительными примесями карбонатов группы кальцита (кальцит и родохрозит), а слабые пики в диапазоне 2800–3000 $см^{-1}$, предположительно, относятся к валентным колебаниям алифатических групп C–H примесного органического вещества.

Бледно-зеленоватый материал многослойной драпировки сложен аллофаном приблизительного состава $\sim Al_2O_3(SiO_2)_2\cdot nH_2O$ с атомным отношением Al : Si, близким к 1 (рис. 4б). Повсеместно присутствует невысокая примесь Ca, в отдельных случаях – Na и F. Хотя аллофан считается рентгеноаморфным минералом, на порошкограмме фиксируются два диффузных отражения (в районе 3.47 и 2.32 Å) (рис. 4в), которые обычно относятся к этому минералу (Kitagawa, 1974; Wada, 1989; Салтыков, 2012; Ariefandra et al., 2020).

В химическом составе белого порошковатого материала, помимо резко доминирующих Al и Si, относящихся к аллофану, имеются примеси Mn, Cu, Zn и других катионов двухвалентных металлов, относящихся, скорее всего, к родохрозиту. Небольшая примесь последнего, помимо ИК спектра, подтверждается и слабыми отражениями порошкограммы на 2.84, 1.75 и 3.67 Å.

В составе синевато-зеленоватого стекловатого материала, помимо аллофана, установлен, по-видимому, реликтовый кианит из вмещающего кристаллического сланца. Помимо состава (качественно Al >> Si), ИК спектр содержит типичные полосы при 715, 677, 639, 604, 537, 464, 435 и 400 $см^{-1}$(рис. 5г). На порошкограмме этого образца также присутствуют все сильные отражения кианита (рис. 5в).

В черных прослоях драпировки повышено содержание Zn и Mn, а также имеются небольшие примеси Ca, Co, Ni, Cu и РЗЭ. Судя по ИК спектру (рис. 5а, полосы при 458, 650, 1011, 1626 и 3422 $см^{-1}$ на нижнем спектре) и химическому составу (доминирующие Si, Al и Zn), в этом материале, помимо аллофана, присутствует (и, скорее всего, преобладает в пробе, использованной для получения ИК спек-

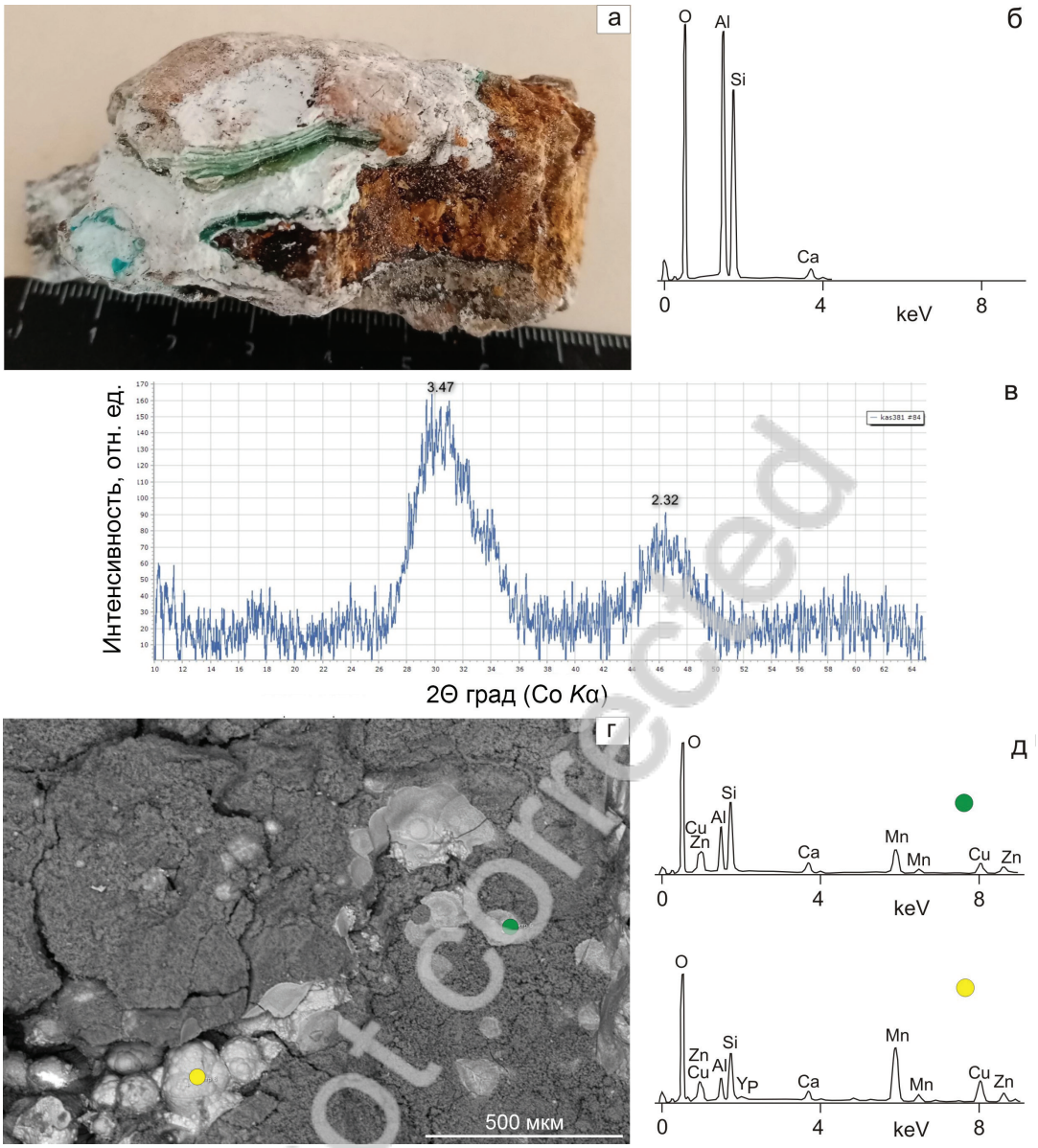


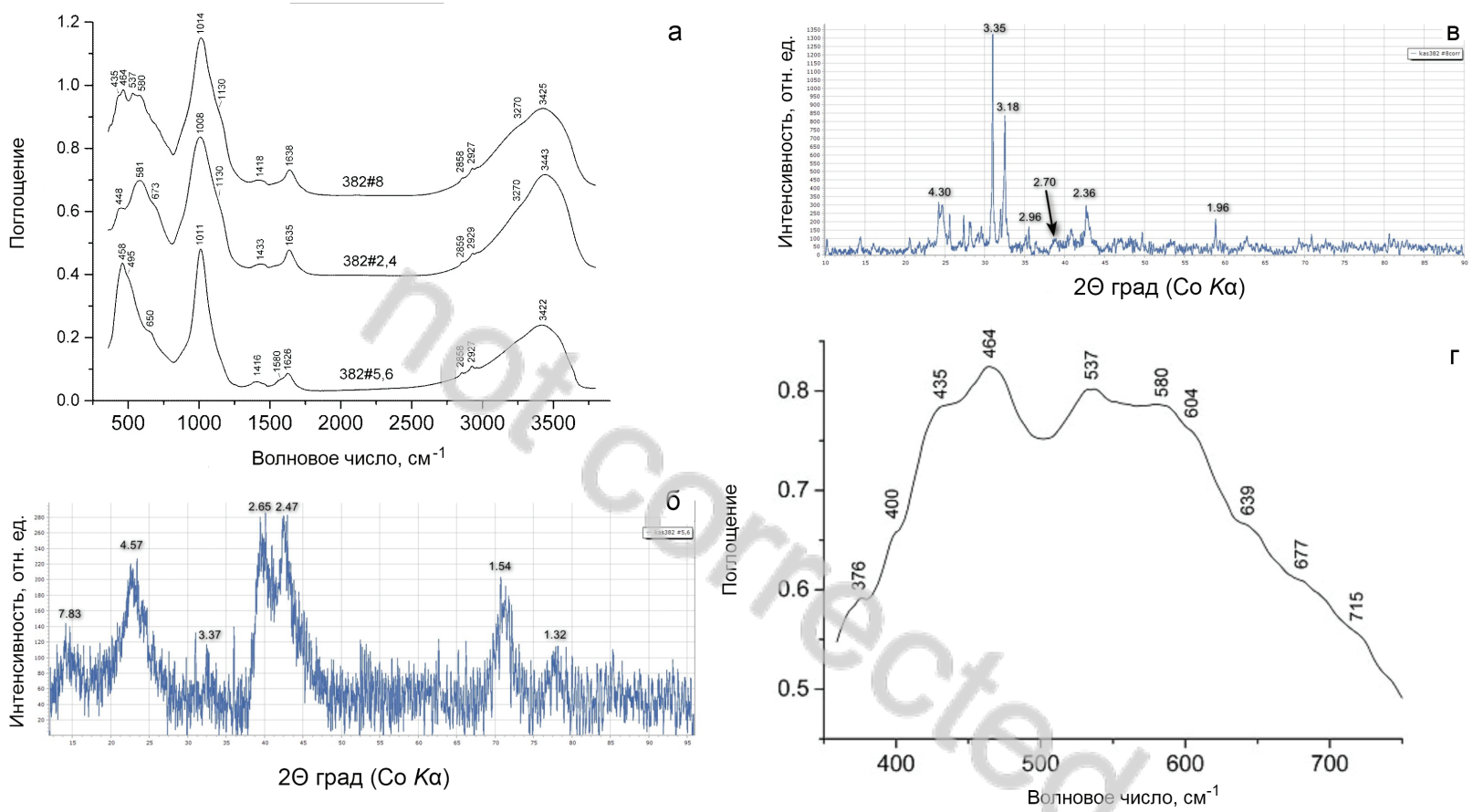
Рис. 4. а – Общий вид натечной корки, сложенной аллофаном с примесью родохрозита, вада и сауконита; б – ЭД спектр аллофана (белый массивный материал драпировки); в –порошкограмма аллофана; г – СЭМ фото сферолитов вада в агрегате сауконита и аллофана; д – ЭД спектры сферолитов вада.

Fig. 4. а – General view of flowstone composed of allophane with rhodochrosite, wad and sauconite; б – ED spectrum of allophane (massive white drapery material); в – powder X-ray diffraction pattern of allophane; г – SEM image of wad spherulites in sauconite-allophane matrix; д – ED spectrum of spherulites.

тра) плохо раскристаллизованный редкий цинковый смектит сауконит $Na_{0.3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Его присутствие подтверждается и дифрактограммой. Хотя она не содержит сильное отражение ~15 Å, остальные главные отражения сауконита присутствуют: 7.83, 4.57, 2.65 и 1.54 Å (рис. 5б).

Примесь Mn и остальных металлов, вероятно, характерна для так называемого вада – рентгеноаморфной смеси оксидов и гидроксидов Mn с адсорбированными катионами, который окрашивает эти прослои драпировки в черный цвет. Вад образует сферолиты до 0.1 мм и их сростки до 0.5 мм в сауконите-аллофане (рис. 4г). Состав сферолитов непостоянный, что типично для вадов. Доминирует марганец, а состав адсорбированных катионов меняется от одной точки анализа к другой (рис. 4д). В ИК спектре вад не проявляется в виде отдельных полос из-за перекрывания с очень сильными полосами силикатов (сауконита и аллофана).

Not corrected



not corrected

Рис. 5. а – ИК спектры натечной корки; б–г – порошкограммы темного прослоя (б), зеленоватой стеклистой фазы (в) и образца № 382#8 в диапазоне 360–750 см–1 (г).

Рис. 5а – верхний спектр (382#8 – сине-зеленая фаза) – аллофан + кианит + органическое вещество; средний спектр (382#2,4 – белая фаза) – аллофан + родохрозит + органическое вещество; нижний спектр (382#5,6 – черная фаза) – сауконит + аллофан + вад + органическое вещество; рис. 5б – отражения 7.83, 4.57, 2.65, 1.54 и 1.32 Å принадлежат саукониту, 3.37 и 2.47 Å – аллофану; рис. 5в – отмечены отражения, относящиеся к кианиту.

Fig. 5. а – IR spectra of the flowstone; б–г – X-ray diffraction patterns of the dark interlayer (б), greenish glassy phase (в) and sample 382#8 in a range 360–750 cm-1 (г).

Fig. 5a – upper spectrum (382#8 – blue-green phase) – allophane + kyanite + organic matter; middle spectrum (382#2.4 – white phase) – allophane + rhodochrosite + organic matter; lower spectrum (382#5,6 – black phase) – sauconite + allophane + wad + organic matter; Fig. 5б – d spacings at 7.83, 4.57, 2.65, 1.54 and 1.32 Å belong to sauconite and those at 3.37 and 2.47 Å belong to allophane; Fig. 5в – d spacings of kyanite are marked.

ОБСУЖДЕНИЕ

В мраморах, гранитах и гранитогнейсах Спиринской пещеры широко проявлена графитизация, наблюдаются включения сульфидов и РЗЭ минералов. Самой интересной, безусловно, является находка алланита-(Nd) в образце гранита. Как самостоятельный минеральный вид, он впервые был описан в гранитных пегматитах месторождения Аскаген в Швеции (Škoda et al., 2012), а в России – в ультраосновных породах Сапфириновой копи на Южном Урале (Касаткин и др., 2019). Мы полагаем, что алланит-(Nd) из Спиринской пещеры представляет собой вторую находку этого минерала на территории Российской Федерации.

Аллофан, являющийся главным среди гипергенных минералов натечных корок и драпировок, распространен в почвах, пустотах в зонах окисления рудных месторождений и горных пород (мергелей, углей, бурых железняков), а также на месторождениях глин и может формироваться при гидротермальных изменениях гранодиоритов (Бетехтин, 1950; Салтыков, 2012; Самарин, 2021) и в результате изменения вулканических пеплов (Parfitt, 1990, 2009).

В пещерных проявлениях аллофан отмечается в составе тонкозернистых влажных пластичных отложений в Киргизии, гелевых отложений Румынии, в виде натечных покровов и сталактитов в пещерах Болгарии, Австралии, Малайзии, США, Японии и Южной Африки (Hill, Forti, 1997). Происхождение аллофана в перечисленных проявлениях связывается с воздействием кислых растворов (за счет окисления пирита или привноса органических кислот с поверхности) на рыхлые песчано-глинистые отложения или вмещающие породы. В отдельных случаях аллофан описывается как продукт изменения вулканических пород. В работе (Filippi et al., 2020) описана спелеотема в гранитной пещере Гобхоло в Африке, содержащая аморфные богатые Al и Si отложения (микрогуры и заполнитель трещин), которые авторами относятся к веществам, близким к аллофану. Происхождение этих отложений связывается с выщелачиванием богатых органикой почв и воздействием растворов на полевые шпаты в граните. Аллофаноподобные вещества описаны в составе натечных кор на стенах вулканогенной пещеры Льяно-де-лос-Каньонс (Miller et al., 2020), почва над которой сложена пепловыми отложениями. Формирование аллофаноподобных веществ здесь связывается с выщелачиванием почвы. Подобный механизм описан и для аллофаноподобных веществ в пещерной системе Трапа в гранитах на территории Испании (Sanjurjo-Sanchez et al., 2021).

Находка аллофана в Спиринской пещере является первой для пещер России, но ранее этот минерал был отмечен в карстовых полостях, вскрытых карьерами (в настоящее время засыпаны или рекультивированы) в Московской области (https://webmineral.ru/minerals/item.php?id=211343, https://geo.web.ru/druza/page-43.html).

Сауконит обычно встречается в зоне окисления цинковых руд. Наиболее яркие примеры – месторождения Skorpion в Намибии (Borg et al., 2003), Accha и Yanque в Перу (Mondillo et al., 2015), а также Шаймерден в Казахстане (Boland et al., 2003). Как пещерный минерал, сауконит описан в пещере Кап-Кутан в Туркменистане, где он образует сферолиты размером 1.5 см и тонкие прослои в кальцитовой натечной коре (Hill, Forti, 1997). Вад и гетит являются распространенными пещерными минералами, обычно слагающими рыхлые отложения и натечные коры (Hill, Forti, 1997).

Учитывая неоднородный состав вмещающих пород Спиринской пещеры, можно предположить формирование аллофана за счет окисления сульфидов и привноса Al и Si в результате разложения полевых шпатов в гранитах и гранитогнейсах. Кианит, который является минералом метаморфических пород, по-видимому, представляет собой аллотигенную примесь из вмещающих пород, захваченную питающим раствором. Морфология агрегатов аллофана однозначно указывает на его отложение из раствора, стекающего по трещинам в потолке пещеры. Чередование прослоев сауконита, гетита и вада указывает на периодические изменения состава питающего раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучена минералогия вмещающих пород и вторичных отложений Спиринской пещеры с применением современных методов. Были установлены редкие минералы, в том числе алланит-(Nd). Выявлены гипергенные минералы (аллофан, сауконит), нехарактерные для пещер карбонатного карста. Прослои сауконита и примеси Cu и Zn в аллофане указывают, вероятно, на формирование аллофановых спелеотем засчет окисления Cu- и Zn-содержащих сульфидов и воздействия кислых растворов на полевые шпаты в гранитах и гранитогнейсах.

Корректура

ЛИТЕРАТУРА

Бетехтин А.Г. (1950) Минералогия. М., Госгеолиздат, 956 с.

Касаткин А.В., Шкода Р., Кузнецов А.М. (2019) Алланит-(Nd) из Сапфириновой копи, Южный Урал: первая находка в России. *Минералогия*, 1(5), 15–23. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2019-5-1-2

Галимова Т.Ф., Пашкова А.Г., Поваринцева С.А. и др. (2012а) Государственная геологическая карта Российской федерации. Масштаб 1 : 1000000. Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-47 – Нижнеудинск. Санкт-Петербург, картографическая фабрика ВСЕГЕИ.

Галимова Т.Ф., Пашкова А.Г., Поваринцева С.А. и др. (2012б) Объяснительная записка к государственной геологической карте Российской федерации. Масштаб 1 : 1000000. Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-47 – Нижнеудинск. Санкт-Петербург, картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 651 с.

Салаев А.В. (2012) Геология складчатых зон Центральной части Восточного Саяна. Автореферат дисс. на соиск. степ. канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 23 с.

Салтыков В.Ф. (2012) Аллофан в глиноземных породах Поволжья. *Недра Поволжья и Прикаспия*, 70, 32–43.

Самарин Е.Н. (2021) Химический состав диоктаэдрических двухслойных глинистых минералов. *Грунтоведение*, 2, 1–9. https://doi.org/10.53278/2306-9139-2021-2-17-13-21

Ariefandra T., Matsue N., Hanudin E., Johan E. (2020) Phosphate adsorption capacity of allophane from two volcanic mountains in Indonesia. *Journal of Tropical Soils*, 25(1), 39–46. https://doi.org/10.5400/jts.2020.v25i1.39-46

Boland M.B., Kelly J.G., Schaffalitzky C. (2003) The Shaimerden supergene zinc deposit, Kazakhstan: A preliminary examination. *Economic Geology*, 98(4), 787–795. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.787

Borg G., Kärner K., Buxton M., Armstrong R., van der Merwe S.W. (2003) Geology of the Skorpion Supergene Zinc Deposit, Southern Namibia. *Economic Geology*, 98(4), 749–771. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.749

Hill C.A., Forti P. (1997) Cave minerals of the world, 2nd ed. Huntsville, National Speleological Society, 463 p.

Filippi M., Bruthans J., Skala R., Meszarosova N. (2020) Speleothems of the granite Gobholo Cave in Eswatini. *Journal of African Earth Sciences*, 172. 103986. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103986

Kitagawa Y. (1974) Dehydration of allophane and its structural formula. *American Mineralogist*, 59, 1094–1098.

Miller A.Z., De La Rosa J.M., Jimenez-Morillo N.T., Pereira M.F.C., Gonzalez-Peres J.A., Knicker H., Saiz-Jimenez C. (2020) Impact of wildfires on subsurface volcanic environments: New insights into speleothem chemistry. *Science of the Total Environment*, 698. 134321. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134321

Mondillo N., Nieto F., Balassone G. (2015). Micro- and nano-characterization of Zn-clays in nonsulfide supergene ores of southern Peru. *American Mineralogist*, 100, 2484–2496 https://doi.org/10.2138/am-2015-5273

Parfitt R.L. (1990) Allophane in New Zealand – a review. *Australian Journal of Soil Research*. 28, 343–360.

Parfitt R.L. (2009) Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. *Clay Minerals*, 44, 135–155. https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.1.135

Sanjurjo-Sanchez J., Arce Chamorro C., Vidal Romani J.R., Vaqueiro-Rodriguez M., Barrientos V., Kaal J. (2021) On the genesis of aluminum-rich speleothems in a granite cave of NW Spain. *International Journal of Speleology*, 50 (1), 25–40. https://doi.org/10.5038/1827-806X.50.1.2358

Škoda R., Cempirek J., Filip J., Novák M., Veselovský F., Čtvrtlik R. (2012) Allanite-(Nd), $CaNdAl_2Fe^{2+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$, a new mineral from Askagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5–6), 983–988. https://doi.org/10.2138/am.2012.3936

Wada K. (1989) Allophane and imogolite. In: Minerals in Soil Environments, 2nd ed., SSSA, Madison, WI, p. 1051–1087.

Warr L.N. (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85, 291–320. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43

REFERENCES

Ariefandra T., Matsue N., Hanudin E., Johan E. (2020) Phosphate adsorption capacity of allophane from two volcanic mountains in Indonesia. *Journal of Tropical Soils*, 25(1), 39–46. https://doi.org/10.5400/jts.2020.v25i1.39-46

Betekhtin A.G. (1950) Mineralogy. Moscow, Gosgeolizdat, 956 p. (in Russian)

Boland M.B., Kelly J.G., Schaffalitzky C. (2003) The Shaimerden supergene zinc deposit, Kazakhstan: A preliminary examination. *Economic Geology*, 98(4), 787–795. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.787

Borg G., Kärner K., Buxton M., Armstrong R., van der Merwe S.W. (2003) Geology of the Skorpion Supergene Zinc Deposit, Southern Namibia. *Economic Geology*, 98(4), 749–771. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.749

Hill C.A., Forti P. (1997) Cave minerals of the world, 2nd ed. Huntsville, National Speleological Society, 463 p.

Filippi M., Bruthans J., Skala R., Meszarosova N. (2020) Speleothems of the granite Gobholo Cave in Eswatini. *Journal of African Earth Sciences*, 172. 103986. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103986

Galimova T.F., Pashkova A.G., Povarintseva S.A. et al. (2012a) State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 1000000. Series Angara-Yenisei. Sheet N-47 – Nizhneudinsk. St. Petersburg, kartograficheskaya fabrika VSEGEI (in Russian)

Galimova T.F., Pashkova A.G., Povarintseva S.A. et al. (2012b) Explanatory note to the state geological map

Not for sale

of the Russian Federation on a scale of 1 : 1000000. Series Angara-Yenisei. Sheet N-47 – Nizhneudinsk. St. Petersburg, kartograficheskaya fabrika VSEGEI, 651 p. (in Russian)

Kasatkin A.V., Škoda R., Kuznetsov A.M. (2019) Allanite-(Nd) from Sapfirinovaya pit, Southern Urals: first find in Russia. *Mineralogy*, 1(5), 15–23. (in Russian) https://doi.org/10.35597/2313-545X-2019-5-1-2

Kitagawa Y. (1974) Dehydration of allophane and its structural formula. *American Mineralogist*, 59, 1094–1098.

Miller A.Z., De La Rosa J.M., Jimenez-Morillo N.T., Pereira M.F.C., Gonzalez-Peres J.A., Knicker H., Saiz-Jimenez C. (2020) Impact of wildfires on subsurface volcanic environments: New insights into speleothem chemistry. *Science of the Total Environment*, 698. 134321. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134321

Mondillo N., Nieto F., Balassone G. (2015). Micro- and nano-characterization of Zn-clays in nonsulfide supergene ores of southern Peru. *American Mineralogist*, 100, 2484–2496 https://doi.org/10.2138/am-2015-5273

Parfitt R.L. (1990) Allophane in New Zealand – a review. *Australian Journal of Soil Research*. 28, 343–360.

Parfitt R.L. (2009) Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. *Clay Minerals*, 44, 135–155. https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.1.135

Sanjurjo-Sanchez J., Arce Chamorro C., Vidal Romani J.R., Vaqueiro-Rodriguez M., Barrientos V., Kaal J. (2021) On the genesis of aluminum-rich speleothems in a granite cave of NW Spain. *International Journal of Speleology*, 50 (1), 25–40. https://doi.org/10.5038/1827-806X.50.1.2358

Salaev A.V. (2012) Geology of folded zones of central part of the East Sayan. Abstract of Dissertation of Candidate of Science (Geol.–Mineral.). Irkutsk, 23 p. (in Russian)

Saltykov V.F. (2012) Allophane in aluminous rocks of the Volga region. *Nedra Povolzh'ya i Prikaspia (Interiors of the Volga Region and the Caspian Sea)*, 70, 32–43. (in Russian)

Samarin E.N. (2021) Chemical composition of dioctahedral two-layered clay minerals. *Gruntovedenie (Soil Science)*, 2, 1–9. https://doi.org/10.53278/2306-9139-2021-2-17-13-21

Škoda R., Cempirek J., Filip J., Novák M., Veselovský F., Čtvrtlik R. (2012) Allanite-(Nd), $CaNdAl_2Fe^{2+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$, a new mineral from Askagen, Sweden. *American Mineralogist*, 97(5–6), 983–988. https://doi.org/10.2138/am.2012.3936

Wada K. (1989) Allophane and imogolite. In: Minerals in Soil Environments, 2nd ed., SSSA, Madison, WI, p. 1051–1087.

Warr L.N. (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85, 291–320. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43

not corrected

Информация об авторах

Базарова Екатерина Петровна – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия; bazarova@crust.irk.ru

Касаткин Анатолий Витальевич – ведущий специалист, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, Россия; anatoly.kasatkin@gmail.com

Чуканов Никита Владимирович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия; nikchukanov@yandex.ru

Information about the authors

Ekaterina P. Bazarova – Cand. Sci. (Geol.-Mineral.), Researcher, Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia; bazarova@crust.irk.ru

Anatoly V. Kasatkin – Leading Researcher, Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia; anatoly.kasatkin@gmail.com.

Nikita V. Chukanov – Doct. Sci. (Phys.-Mathem.), Key Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia; nikchukanov@yandex.ru