

УДК 553.08; 551.44

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

Червяцова О.Я.¹, Потапов С.С.², Киселева Д.В.³, Тищенко А.И.⁴,

Касаткин А.В.⁵, Токарев С.В.⁴, Амеличев Г.Н.⁴, Вахрушев Б.А.⁴

¹ФБГУ «Государственный природный биосферный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, Башкортостан, Российская федерация; kittary@yandex.ru;

²Институт минералогии ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, г. Миасс, Российская федерация, s_almazov@74.ru;

³Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Российская федерация, podarenka@mail.ru;

⁴Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, Российская Федерация, tischenkoalex@rambler.ru;

⁵Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, Российская федерация, kasatkin@inbox.ru

В статье представлены первые результаты исследований минеральных отложений пещеры Таврида (Предгорный Крым). Выявлено, что современный рыхлый заполнитель пещеры имеет преимущественно аллохтонное происхождение. Важным маркером его генезиса является железный монтмориллонит, преобладающий в составе красноцветных отложений. Описан специфический тип отложений (карбонатные пески), представляющий собой элювий вмещающих карбонатных пород, образованный в условиях физического выветривания и химической коррозии. Установлено, что эпигенетическое минералообразование в пещере в основном связано с диагенезом зоогенных отложений раннеплейстоценового возраста (костного детрита, гуано летучих мышей). Дана характеристика следующих вторичных минералов пещеры: гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, витлокит $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)$, гипс $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, целестин SrSO_4 , барит BaSO_4 , тодорокит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \times 3-4.5 \text{H}_2\text{O}$. Изучены специфические процессы выветривания на стенах пещеры, сопровождающиеся накоплением вязко-пластичного материала, представляющего собой остаточный продукт избирательной коррозии известняков – предположительно, под действием химически активных конденсационных вод.

Ключевые слова: Предгорный Крым, гипогенный карст, пещера Таврида, пещерные отложения, минералы пещер, фосфаты, сульфаты, гидроксиды марганца.

ВВЕДЕНИЕ

Пещера Таврида была обнаружена при строительстве одноимённой федеральной трассы в Белогорском районе республики Крым в июне 2018 г. Она располагается на 17-м км дороги Симферополь-Керчь, на абсолютной отметке 330 м н.у.м. и представляет собой крупный горизонтальный лабиринт, протяженность которого на момент обследования составляла 1238 м. Пещера представляет собой классический объект крымского гипогенного карста, формировавшегося в палеоартезианских условиях, при восходящем перетоке напорных вод из отложений мазанской свиты в вышележащие эоценовые известняки [1]. Она является уникальным палеозоологическим объектом и одним из древнейших на территории

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

РФ пещерных местонахождений ископаемой фауны, содержащим костные остатки раннеплейстоценовых животных возрастом около 1,8-1,5 миллиона лет [2].

Данная статья посвящена результатам предварительного этапа исследований рыхлых отложений разного генезиса и минеральных образований пещеры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Минералогические наблюдения и отбор образцов выполнялись в июле и августе 2018 г. в рамках экспедиций по первичному документированию пещеры. Точки отбора образцов, обсуждающихся в настоящей статье, показаны на плане пещеры (рис. 1).

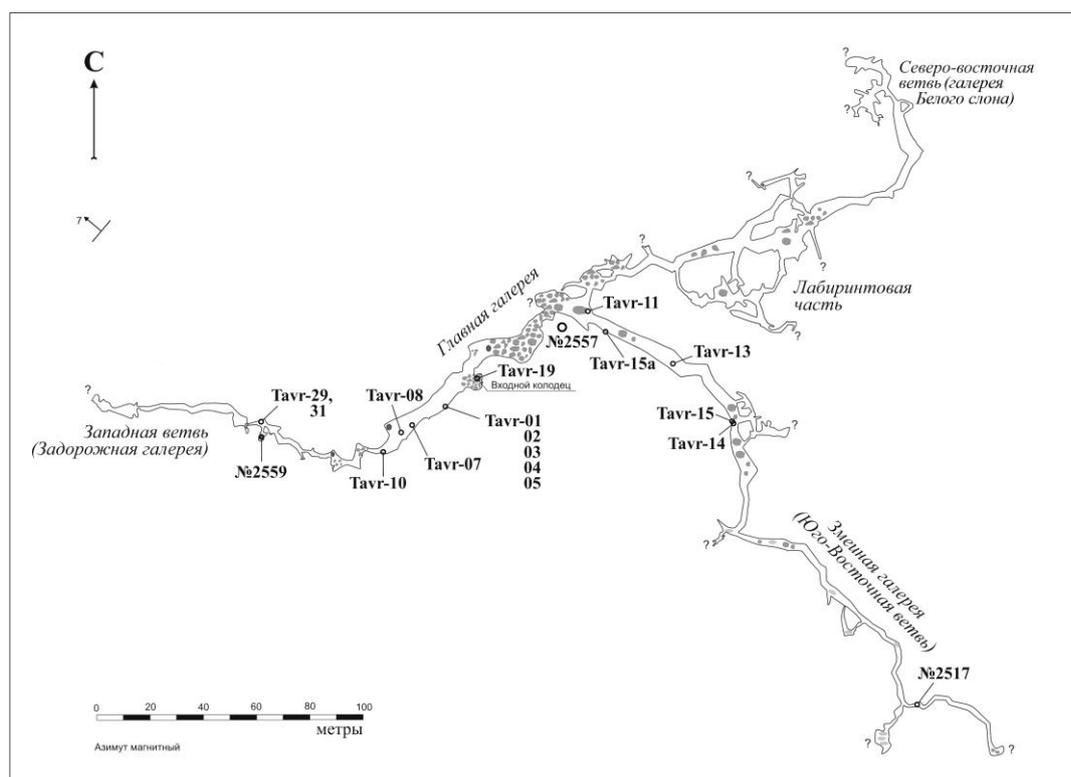


Рис. 1. План пещеры Таврида (составлен Г.В. Самохиным по данным экспедиций Крымского федерального университета, 2018 г.) с точками отбора минеральных образцов

Лабораторные исследования производились на базе Уфимского научного центра РАН, Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс), ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), а также

в лабораториях Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва) и Департамента наук о Земле Университета Падуи (г. Падуя, Италия).

Для диагностики минеральных видов использовались рентгеновские дифрактометры XRD-7000 (Shimadzu, Япония) и ДРОН-2.0 (Россия), фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Для более точной диагностики глинистых минералов проводилось дополнительное исследование ориентированных образцов в диапазоне углов $3\text{-}20^\circ$, а также после обработки их этиленгликолем и после отжига при 600°C в диапазоне углов $3\text{-}15^\circ$. Расчет содержания минеральных фаз (полуколичественное определение) проводился по программе SIROQUANT. Термоаналитические исследования (ДТА) глинистых минералов проводились на дериватографе Q-1500D (Венгрия). При количественных (полуколичественных) расчетах использовались эталонные кривые по литературным данным. Морфология и элементный состав минеральных образцов изучался методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром X-АСТ (Oxford Instruments), а также на микроскопе CamScan-4D с использованием энергодисперсионного спектрометра и системой анализа INCA при ускоряющем напряжении 20 кВ, поглощенном токе 5 нА на эталоне – металлическом кобальте; диаметр электронного зонда на поверхности образца – 2 мкм. Аналитические рентгеновские линии и стандарты: $\text{MgK}\alpha$ – MgF_2 ; $\text{AlK}\alpha$ – Al_2O_3 ; $\text{SiK}\alpha$ – SiO_2 ; $\text{PK}\alpha$ – $\text{CsNdP}_4\text{O}_{12}$; $\text{KK}\alpha$ – микроклин; $\text{CaK}\alpha$ – волластонит; $\text{TiK}\alpha$ – PbTiO_3 ; $\text{MnK}\alpha$ – MnTa_2O_6 ; $\text{FeK}\alpha$ – Fe_2O_3 .

Рентгенодифракционные данные получены на монокристалльном дифрактометре Agilent Supernova с детектором Pilatus 200K Dectris, на $\text{MoK}\alpha$ – излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ и силе тока 0.8 мА. Расстояние образец–детектор составляло 68 мм, время экспозиции 60 мин.

Для изучения вещественного состава рыхлых отложений применялось предварительное разделение на размерные фракции ситовым методом [3]. Фракция $< 0,1$ мм отделялась с промывкой водой, фракции 0,25-3 мм – сухим рассевом. Взвешивание производилось на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Пещера заложена в нуммулитовых известняках ипрского-лютетского ярусов (симферопольский региоярус) нижнего-среднего эоцена (симферопольская свита). В районе пещеры осадконакопление происходило в условиях склона нуммулитовой банки [4], преобладают биодетритовые известняки с минимальным количеством микритового цемента – пакстоуны и грейнстоуны. Химический состав данных известняков приводится в табл. 1. Из таблицы видно, что породы характеризуются высокой химической чистотой (CaCO_3 94,58-97,89 % масс). В блоке пород, вмещающих пещеру, широко распространена гидроксидно-железистая и кварцевая минерализация в виде полых трубчатых тел и метасоматитов во вмещающих породах. Детальное описание этого типа минерализации и аргументация его карстогенного происхождения будет предметом отдельного рассмотрения.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

Таблица 1
Химический состав нуммулитовых известняков симферопольской свиты [5]

Масс. %	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O + K ₂ O	MnO	ппп	Влажность
Мин.	94,58	0,67	0,42	0,29	0,19	сл.	н.с	сл.	42,5	0,3
Макс.	97,89	1,61	2,21	0,7	0,68	сл.	н.с	0,091	43,5	0,07
Средн.	96,79	1,12	1,13	0,41	0,34	сл.	н.с	0,04	43,2	0,21

ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ И МИКРОКЛИМАТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПЕЩЕРЫ

Важной особенностью пещеры Таврида является глубокая кольматация глинами трещин и карстовых каналов в перекрывающих породах – и как следствие, хорошая изолированность подземных полостей от проникновения воды и воздуха с поверхности. Незначительные притоки инфильтрационных вод наблюдаются только в дальней части северо-восточной ветви пещеры.

В ходе выполненных сразу после вскрытия пещеры маршрутных наблюдений установлено, что температура воздуха составляет 12 °С, а влажность достигает 96-97 %. Ввиду крайне затрудненного воздухообмена с поверхностью, в первые месяцы после открытия отмечалось пониженное (18 %) содержание кислорода, и повышенное (более 3 %) углекислого газа [1].

ХАРАКТЕРИСТИКА РЫХЛОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ ПЕЩЕРЫ И ПРИУРОЧЕННОЙ К НЕМУ АУТИГЕННОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Современная мощность рыхлого глинистого заполнителя в пещере может достигать нескольких метров. По результатам шурфовки, произведенной археологами в Главной галерее, мощность заполнителя в ней превышает 2,5 метра. На стенах пещеры вплоть до высоты нескольких метров от современного пола фиксируются следы утраченного в настоящее время палеозаполнителя – в частности, содержащие костные останки мелких животных (рис. 2).

На многих участках стратиграфическое положение отложений нарушено и наблюдаются следы суффозионных просадок в нижележащие полости. Видимо, эти просадки происходили при колебаниях уровня подземных вод за счет вымывания заполнителя через реликтовые питающие каналы-фидеры, расположенные в скальном полу галерей.



Рис. 2. Следы палеозаполнителя в Главной галерее: а, б) уровни палеозаполнителя, маркированные границами развития гидроксидно-марганцевой минерализации; в) реликт костеносного заполнителя на высоте около 2 метров

Подробное описание рыхлых отложений пещеры, в частности, их стратиграфических особенностей, планируется в рамках дальнейших работ. На данном предварительном этапе можно выделить три основных литологических типа рыхлых отложений, распространенных в пещере.

- 1) Наиболее распространенные в пещере макропористые отложения бурого, темно-бурого и охристо-бурого цвета характеризуются сложным смешанным составом (являются микститами). Они состоят из отдельных фрагментов (с размерами от первых мм до 2-3 см) пластичных тонкослоистых, иногда аргилитизированных, глин кирпично-красного, палевого и серого цветов с большим количеством обломочного материала гравийной и песчаной размерности. Мощность отложений этого типа по разрезу археологического шурфа в Главной галерее составляет около 1 метра, они являются костеносными и содержат большое количество ископаемого органического вещества (предположительно, гуано рукокрылых). В отложениях данного типа широко представлена аутигенная фосфатная минерализация, которая более подробно рассматривается ниже.
- 2) Плотные кирпично-красные глины, часто алевритистые, иногда содержащие прослойки карбонатного песка, характеризующиеся тонкой горизонтальной слоистостью.
- 3) Желто-серый алевритово-песчаный материал, содержащий большое количество карбонатных обломков гравийной размерности. Более детальное описание этого типа отложений будет представлено ниже (на примере образца Тавр-29).

Для минералогических исследований была отобрана серия образцов, характеризующая различные литологические типы заполнителя. Фотографии точек отбора образцов приводятся на рис. 3. Визуальные описания отобранного материала и результаты определения минералогического состава приводятся в табл. 2.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

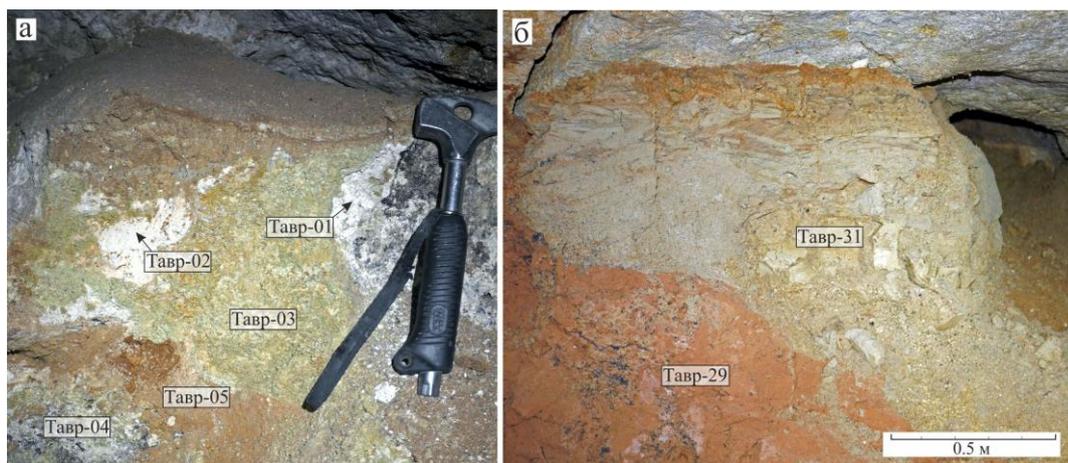


Рис. 3. Точки опробования рыхлых отложений: а) около юго-восточной стены в Главной галерее; б) середина Западной ветви

Таблица 2

Минеральный состав образцов рыхлых отложений

Образец	Визуальное описание	Минералогический состав (по данным рентгенофазового анализа и ТДА)
Тавр-01	Белый пелитоморфный материал на контакте глинистых отложений с вмещающими карбонатными породами	Кварц - до 10 %, апатит, вероятно, гидроксилapatит, плохо окристаллизованный - до 25 %; железный монтмориллонит — до 30 %; гидрослюда — до 35 %. Возможна небольшая примесь хлорита.
Тавр-02	Гнездовидные включения белого пелитоморфного материала	Гидроксилapatит – 96 %, кварц – 4 %, небольшая примесь неопределенного глинистого вещества.
Тавр-03	Комковатые алевритистые глины зеленовато-палевого цвета с включениями карбонатного песка.	Кварц - до 10 %, плохо окристаллизованный гидроксилapatит - до 30 %, железный монтмориллонит - до 30 %, гидрослюда - до 30 %. Возможна небольшая примесь хлорита.
Тавр-04	Белый пелитоморфный материал на контакте глинистых отложений с вмещающими карбонатными породами	Гидроксилapatит - до 35 %, кварц - до 5 %, железный монтмориллонит - до 30 %, гидрослюда - до 30 %. Возможна небольшая примесь хлорита.
Тавр-05	Пористые глинисто-алевритовые отложения тёмно-бурого цвета	Гидроксилapatит - до 55 %, кварц - до 5 %, железный монтмориллонит - до 20 %, гидрослюда - до 20 %
Тавр-29	Микрослоистые глины кирпично-красного цвета	Кварц - до 10 %, железный монтмориллонит - до 70 %, гидрослюда - до 20 %. Возможна небольшая примесь хлорита.

Тавр-31	Желто-серые песчанисто-алевритистые отложения	Кварц — до 8 %, кальцит -32 %, монтмориллонит — до 30 %, гидрослюда - до 30 %. Возможна небольшая примесь хлорита.
---------	---	--

Анализ минерального состава распространенных в пещере красноцветных глин показывает, что основными минералами в них являются железный монтмориллонит и гидрослюда. Наиболее богаты железным монтмориллонитом (до 70 %) слоистые кирпично-красные глины (такая окраска обусловлена структурной примесью трехвалентного железа в этом минерале, изоморфно замещающим алюминий).

Железные монтмориллониты совершенно не характерны для элювия карбонатных толщ, поскольку их основные генетические механизмы образования – гальмиролиз вулканических пеплов и выветривание по породам основного состава [6, 7]. По мнению Добровольского [8], образование крымских красноцветов, сложенных преимущественно монтмориллонит-гидрослюдистыми минералами, происходило в палеогене за счет гумидного выветривания минералов (плагиоклаза, пироксена, амфибола, слюды) магматических силикатных пород Южного берега. Однако, такая точка зрения во многом противоречит палеогеографической обстановке палеогеновой эпохи. По всей видимости, источником железно-монтмориллонитовой минерализации являются красноцветные континентальные аллювиально-пролювиальные отложения таврской свиты (киммерийский и акчагыльский регионарусы), покрывавшие в прошлом массивы эоценовых известняков в районе пещеры. Причины присутствия железного монтмориллонита в глинах таврской свиты (особенности гипергенеза, области сноса и др.) требуют отдельного изучения.

Тем самым, распространение железного монтмориллонита в отложениях пещеры является индикатором аллохтонного происхождения основного заполнителя – за счет переотложения материала с поверхности.

Для описанных выше отложений микститового состава (к которым относятся и костеностные грунты) предполагается субэзральное переотложение за счет суффозионных и гравитационных процессов через проницаемые каналы в зоне кавернозности над пещерой. Флювиальный генезис можно предположить только для кирпично-красных глин, характеризующихся выдержанной горизонтальной микрослоистостью, частью – градационной. По наблюдениям в шурфе, заложенном в Главной галерее, подобные глины трансгрессивно залегают на микститовых отложениях, содержащих костный детрит и фосфориты, что аргументирует их накопление на относительно позднем этапе, в низкоэнергетических обстановках, без размыва нижележащих отложений – в условиях стоячих водоемов.

Желто-серый материал (см. рис. 3б: проба Тавр-31), предварительно классифицированный как элювий вмещающих карбонатных пород, был изучен с использованием ситового анализа с описанием вещественного состава зерен размерных фракций до 0,1 мм (в выборке 50-200 зерен из каждой фракции).

Кумулятивная кривая гранулометрического состава приводится на рис. 4. Медианный диаметр зерен (Md) составляет 0,33 мм. Коэффициент сортированности

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

($S_o=Q_3 / Q_1$) составляет 7,72 – что свидетельствует о крайне низкой сортированности осадка.

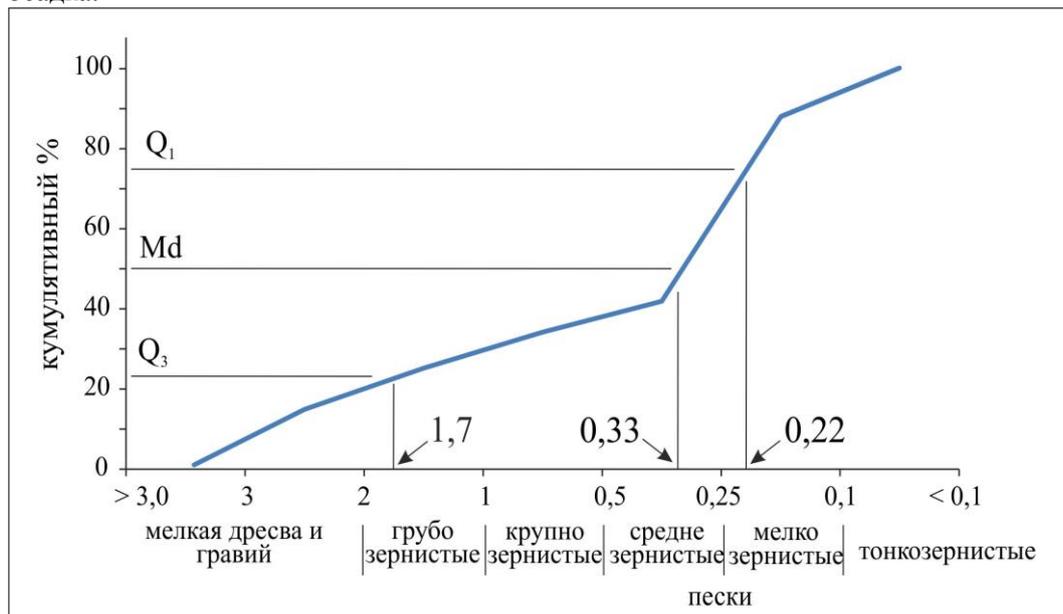


Рис. 4. Кумулятивная кривая гранулометрического состава (классификация по [10])

Для сравнения, в современных водных механических отложениях Красной пещеры коэффициент сортированности изменяется от 1,42 для сифонных отложений до 2,2 для сифонно-руслонных отложений [9]. По гранулометрической классификации [10] изученный материал представляет собой пески (преимущественно среднезернистые) с примесью дресвы и гравия.

Вещественный состав зёрен различных размерных фракций приводится в табл. 3, фотографии типичных зёрен различного состава – на рис. 5 и 6.

Важной закономерностью является последовательное уменьшение доли карбонатного материала и накопление нерастворимых компонентов по направлению от крупных к мелким фракциям, что согласуется с ранее описанными закономерностями [11, 12]. Особенно явно это наблюдается для фрагментов микритового матрикса (цемента), который доминирует в дресвяно-гравийной фракции (до 47,9 %) и практически исчезает во фракции мелкозернистого песка (2 %). Вместе с этим, доля кварцевых зёрен увеличивается в данных фракциях с 8,4 до 80,6 %. Увеличение степени корродированности фрагментов карбонатного цемента по мере уменьшения размерных фракций хорошо видно на рис. 5 и 6.

Таблица 3

Вещественный состав размерных фракций, %

Размер, мм	Массовый процент	Окатанные и полуокатанные зёрна кварца	Компоненты вмещающих карбонатных пород			Кварц-гетито-вые зёрна	Кварц-тодоритовые зёрна	Кристаллы кальцита
			Микритовый матрикс (цемент) известняка	Скелеты нуммулитов и фрагменты	Элементы скелета иглокожих			
> 3,0	7,2	8,4	47,9	40,8				
3,0-2,0	7,7	17,6	26,4	50,5		3,5		0,7
2,0-1,0	10,2	36,8	25,9	20,8	11,7	3,1	1,7	
1,0-0,5	9,0	34,4	18,7	19,4	11,6	5,5	2,8	7,6
0,5-0,25	7,7	29,8	13,1	28,7	19,6	2,2	6,7	
0,25-0,1	46,1	80,6	2,0	13,8	1,4	1,2	1,2	
< 0,1	12,1							

Для отложений характерно наличие большого количества обломочного карбонатного материала дресвяной и гравийной фракции часто без следов коррозии и хорошей сохранностью хрупких скелетов нуммулитов, что исключает дальний источник сноса. Вместе с тем, многие зёрна кварца хорошо окатаны, и для них характерна патинизация, связанная с окраской коллоидами железа.

Во всех размерных фракциях в подчиненном количестве (1,2-3,5 %) распространены обломки кварц-гетитовых агрегатов, происхождение которых связано с гидроксидно-железистой минерализацией, распространенной в блоке пород, вмещающих пещеру; а также фрагменты гидроксидно-марганцевых агрегатов (по химическому составу предполагается тодорокит), часто с кварцем. Единственным типом аутигенной минерализации являются гидроксиды марганца, образующие дендритообразные структуры на обломках известняка и зёрнах кварца.

В образце также были найдены частично корродированные удлиненные кристаллы кальцита и их агрегаты. Аналогичный кальцит был обнаружен в жеодах, вскрытых полостями Северо-восточной ветви пещеры. По всей видимости, этот кальцит имеет гидротермальное происхождение и был образован на допалеогенном этапе.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)



Рис 5. Морфология и вещественный состав зёрен из пробы Тавр-31 (фракции +3 мм и -3...+2 мм)



Рис 6. Морфология и вещественный состав зёрен из пробы Тавр-31 (фракции -2...+1 мм и -1...+0,5 мм)

Среди карбонатных компонентов горных пород, наибольшую устойчивость к коррозии проявляют фаунистические остатки – элементы скелетов нуммулитов и иглокожих. Особенности коррозии скелета нуммулита показано на серии электронных микрофотографий на рис. 7.

Относительно генезиса изученного типа отложений можно сделать следующие выводы. Отсутствие сортировки и преобладание компонентов вмещающих известняков свидетельствует об элювиальном происхождении (остаточные отложения). При этом наличие большого количества угловатого обломочного материала свидетельствует о процессах активного физического выветривания, что может указывать на поступление материала из кор выветривания известняков на поверхности. На аллогенный принос материала указывает также распространение окатанных зёрен кварца, источником которых могли быть терригенные литологические разности сарматских отложений, местами перекрывающими в прошлом вмещающие карстовую полость нуммулитовые известняки

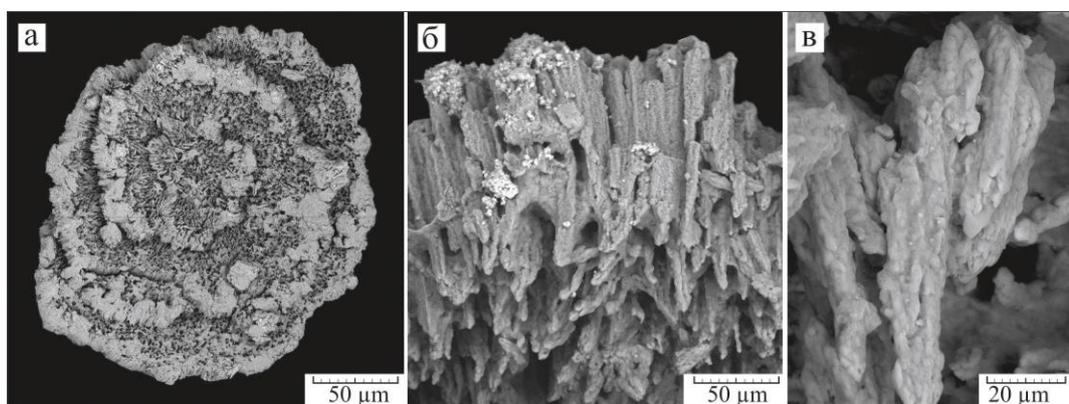


Рис. 7. Особенности коррозии скелета нуммулита:

а) общий вид; б) коррозия перегородок с освобождением столбчатых элементов; в) разрушение столбчатых элементов на гранулы

Широкое распространение в отложениях пещеры аутигенной фосфатной минерализации объясняется наличием в ней зоогенных отложений. Помимо костного детрита и копролитов крупных животных, в заполнителе также найдены многочисленные останки рукокрылых, (Д.Б. Старцев, личн. сообщ., 2018), что дает основание предполагать участие гуано в накоплении фосфоритов.

Наиболее распространенным фосфатом в отложениях пещеры является *гидроксилапатит* $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Он диагностирован по химическому составу и рентгенограмме.

По данным электронно-зондового анализа, химический состав минерала (мас. %, среднее значение по 10 анализам; содержание H_2O рассчитано по стехиометрии): CaO 55.80, MnO 0.69, P_2O_5 34.95, CO_2 3.90, SO_3 2.04, F 1.16, Cl 0.49, H_2O 1.12, -O =

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

F,Cl 0.60, сумма 99.55. Его эмпирическая формула (расчёт на 13 анионов): $\text{Ca}_{5.00}\text{Mn}_{0.05}\text{P}_{2.47}\text{C}_{0.44}\text{S}_{0.13}\text{O}_{12}[(\text{OH})_{0.62}\text{F}_{0.31}\text{Cl}_{0.07}]_{1.00}$

Гидроксилапатит чаще всего локализуется на контакте глинистых отложений и карбонатного субстрата (вещающих пород и глыб известняка) в виде контактово-матасоматической каймы, что является типичным для аутигенных пещерных фосфоритов и является результатом воздействия фосфатных растворов на вещества карбонаты [13].

Морфология гидроксилапатита представлена на рис. 8. Ранняя генерация представлена преобладающими в массе вещества грануломорфными зёрнами (рис. 8а), а более поздняя генерация – нарастающими на них пластинчатыми и игольчатыми кристаллами (рис. 8б, в). Такие вариации морфологии интерпретируются [14], как результат первичного осаждения фосфата кальция из коллоидных растворов в виде аморфных гелей и метастабильных фаз-предшественников, являющихся источником вещества для устойчивых окристаллизованных форм.

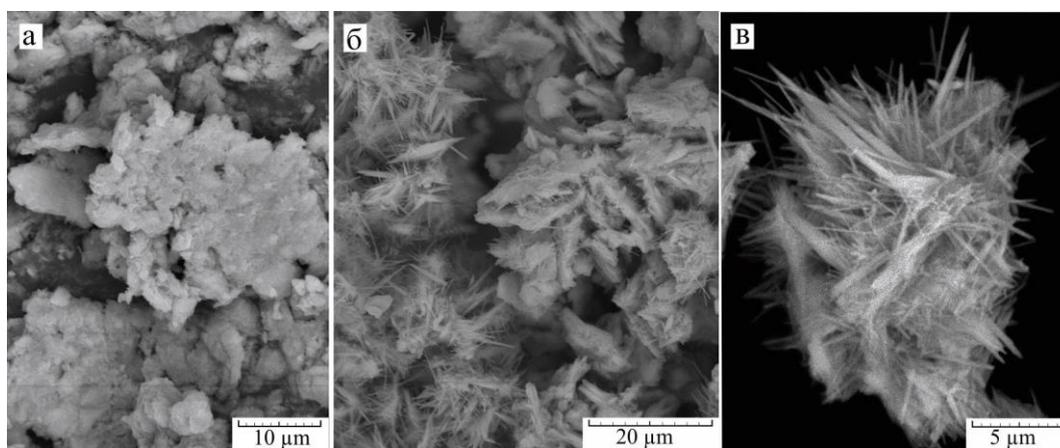


Рис. 8. Вариации морфологии гидроксилапатита (образец Тавр-1):

а) грануломорфные выделения; б) обрастание гранул пластинчатыми и игольчатыми кристаллами второй генерации; в) сросток игольчатых кристаллов

Гидроксилапатит является наиболее распространенным и устойчивым фосфатом, встречающимся в отложениях пещер. Наиболее часто он описывается как продукт минерализации гуано летучих мышей, птиц, копролитов [14, 15, 16, 17]. В пещерах, содержащих костные останки, при благоприятных физико-химических условиях может развиваться вторичная минерализация за счет переотложения костного апатита [12, 14, 18, 19]. В пещерах Крыма гидроксилапатит описан в пещерах Ени-Сала III, Скельская [20], Таврская и Змеиная [21].

Гидроксилапатит образуется в слабощелочных условиях – за счет нейтрализации кислых растворов карбонатным субстратом [15]. Его повсеместное распространение в отложениях пещеры вместе с отсутствием фосфатов –

индикаторов кислых растворов (брушит, таранакит, штрэнгит и др.), может аргументировать преимущественно щелочные условия минералообразующих палеорастворов.

В обстановке рыхлого заполнителя впервые в Крыму был также диагностирован относительно редкий кальциево-магниевый фосфат *витлокит* ($\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)$). Минерал диагностирован по химическому составу и рентгенограмме.

По данным электронно-зондового анализа, химический состав минерала (мас. %, содержание H_2O рассчитано по стехиометрии): MgO 3.74, CaO 47.77, P_2O_5 47.48, H_2O 0.86, сумма 99.85. Его эмпирическая формула (расчёт на 28 атомов O): $\text{Ca}_{8.95}\text{Mg}_{0.98}\text{P}_{6.03}\text{O}_{24}(\text{PO}_3\text{OH})$. Параметры тригональной элементарной ячейки, рассчитанные по порошкограмме, соответствуют витлокиту: $a = 10.2994(8)\text{Å}$, $c = 37.038(4)\text{Å}$, $V = 3402.53(56)\text{Å}^3$.

Он приурочен к монтмориллонитовым глинам, где образует белесые гнездовидные стяжения размером в первые сантиметры, массивные отложения цвета слоновой кости и псевдомицеллярные структуры (рис. 9а). Витлокит сложен сросшимися в агрегаты и отдельными плоскогранными ромбоэдрическими кристаллами размером до 10 мкм, часто с волокнистыми кристаллами-вискерами (рис. 9б, в).

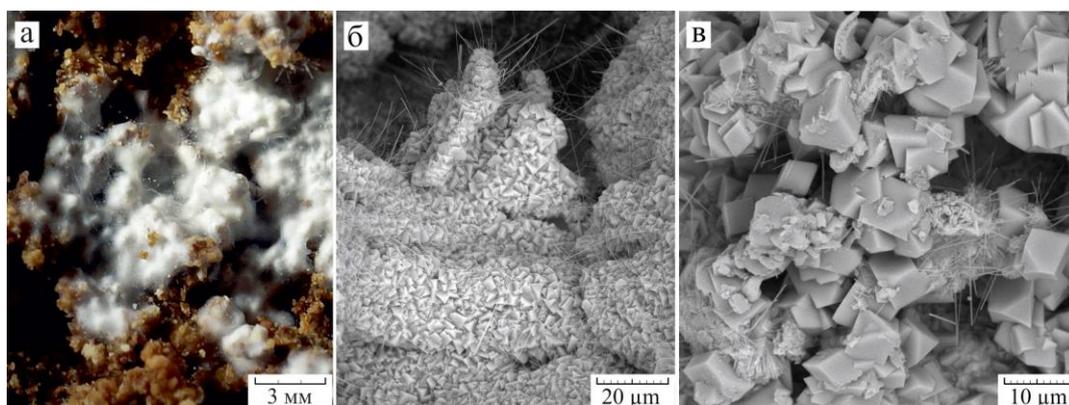


Рис. 9. Витлокит (образец Тавр-7):

а) псевдомицеллярные структуры на глинистых отложениях; б, в) морфология витлокита

Наиболее ранние описания витлокита, как пещерного минерала, относятся к пещере Sebdu, Алжир [22] и к пещере El Capote, Мексика [23]. Имеются данные о его обнаружении в пещерах Altar, о. Сальвадор, Багамы [24], Rossillo, Мексика [25], Liliecilor, Румыния [26], Niah, Малайзия [27], Guano, Франция [17], карстовых полостях Австралии, Венгрии, Венесуэлы, Кубы, Пуэрто-Рико и др. Чаще всего витлокит описывается из пещер, заложенных в магниезальных карбонатах. Поскольку витлокит в пещере Таврида приурочен к монтмориллонитовым глинам, насыщенным гидроксилпатитом – можно предположить его вторично-гипергенное

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

происхождение – в результате переотложения фосфора и кальция из гидроксилapatита, а магния – из монтмориллонита.

Гипсовая минерализация так же широко распространена в пещере. Гипсовые коры и кристаллические агрегаты, выявленные на стенах пещеры, расположены на участках, ранее подвергавшихся заполнению рыхлыми отложениями (см. рис. 2).

Наиболее типичное проявление гипсовой минерализации – белые сахаровидные коры, было охарактеризовано на примере образца Тавр-10, отобранного в Главной галерее (рис. 10а). Морфологическое изучение показало, что гипс сложен не консолидированными между собой уплощенными лейстовидными индивидами размером до нескольких мм, часто с футляровидным строением (см. рис. 10б, в).

Агрегаты кальцита, встреченные в пробе (рис. 10г), представлены срастаниями преимущественно остроромбоэдрических кристаллов размером 20-30 мкм. Постоянной примесью в гипсе ($\approx 1\%$) является целестин, сложенный плоскогранными длиннопризматическими кристаллами размером по удлинению до 100 мкм и более (рис. 10д, е). Химический состав целестина по данным электронно-зондового анализа: SrO 55.1, CaO 0.7, SO₃ 43.7, сумма 99.5, эмпирическая формула: $(\text{Sr}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 1.00}\text{S}_{1.0}\text{O}_{4.0}$

Ячеисто-пористые гипсовые коры (Тавр-15), отобраны в середине Змеиной галереи (рис. 11а). Гипс в них сложен агрегатом хорошо ограненных кристаллов, с развитыми гранями пинакоида и ромбических призм, часто с элементами футляровидного строения (рис. 11б, в). В кристаллах гипса были обнаружены вкрапления зёрен апатита (рис. 11б – показано стрелкой).

Целестин встречается в виде вростков в гипсе (рис. 11г), а также в виде одиночных кристаллов (рис. 11д). Для одиночного кристалла целестина, усложнённого эпитаксиальным нарастанием гипса (рис. 11д), было установлено, что его необычная морфология определяется комбинацией простых форм – пинакоида {100}, дипирамиды {111} и призм {102} и {450}. Так же, гипс-целестиновые агрегаты из этого образца имеют вторичные обрастания сферолитами опала (рис. 11е, ж).

В начале Змеиной галереи были встречены «кораллитоподобные» образования белого цвета размером до 5 мм (рис. 12а), представляющие собой полиминеральные гипс-гидроксилapatитовые агрегаты, типичная морфология которых показана на рис. 14б. Гидроксилapatит представлен агрегатами сильно расщепленных индивидов, внешне напоминающих цветную капусту – внутри которых находятся пластинчатые кристаллы гипса. В образце также встречаются одиночные кривогранные кристаллы гипса (рис. 12в) и одиночные кристаллы гидроксилapatита (рис. 12г).

Идеальная сохранность гипсовой минерализации и отсутствие на индивидах признаков растворения или регенерации указывает на стабильные микроклиматические условия в пещере и отсутствие сезонных циклов увлажнения и высыхания ввиду ее хорошей изоляции от внешней среды. Ввиду отсутствия морских осадочных сульфатов в карстующихся породах, проявления вторичной гипсовой минерализации в пещерах Крыма относительно редки [28].

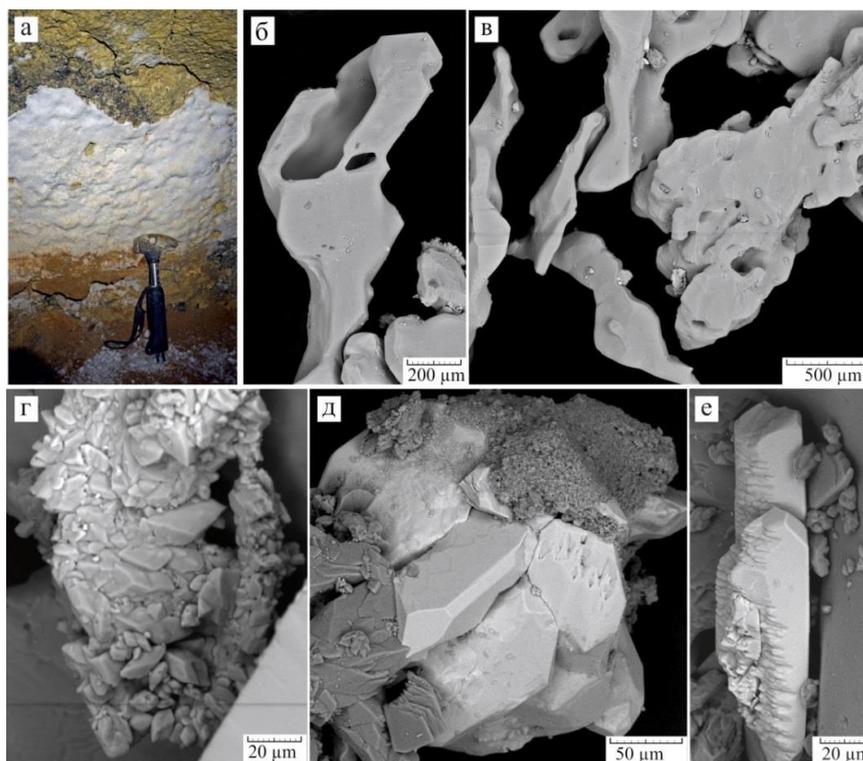


Рис. 10. Гипсовые корки с примесью кальцита и целестина в Главной галерее (Тавр-10): а) натурная фотография, б, в) морфология гипса; г) морфология кальцита; д, е) кристаллы целестина

Поэтому, широкое распространение гипса в пещере Таврида нуждается в объяснении. Хорошо известно, что деградация органического вещества гуано сопровождается выделением серной кислоты, производимой при участии сероокисляющих бактерий. Поэтому, наличие гипса атрибутивно почти для всех пещер, содержащих вторичные фосфаты [15]. В нашем случае, парагенезис гипса и фосфатов также аргументируется их совместным проявлением в изученных агрегатах. Происхождение целестина, скорее всего, связано с миграцией Sr из вмещающих известняков. Однако накопление металлов может быть связано и со способностью их к аккумуляции в гуано [27].

Гидроксидно-марганцевая минерализация весьма широко проявлена в пещере в виде чёрных корочек, пятен и точек на стенах, порошковатых масс – ярко отражаясь на визуальном облике подземных полостей (см. рис. 2). Зона распространения гидроксидно-марганцевой минерализации в пещере приурочена либо к современному глинистому заполнителю, либо развивалась в условиях удаленного в настоящее время палеозаполнителя, что заметно по ровным границам ее распространения на стенах пещеры (см. рис. 2).

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

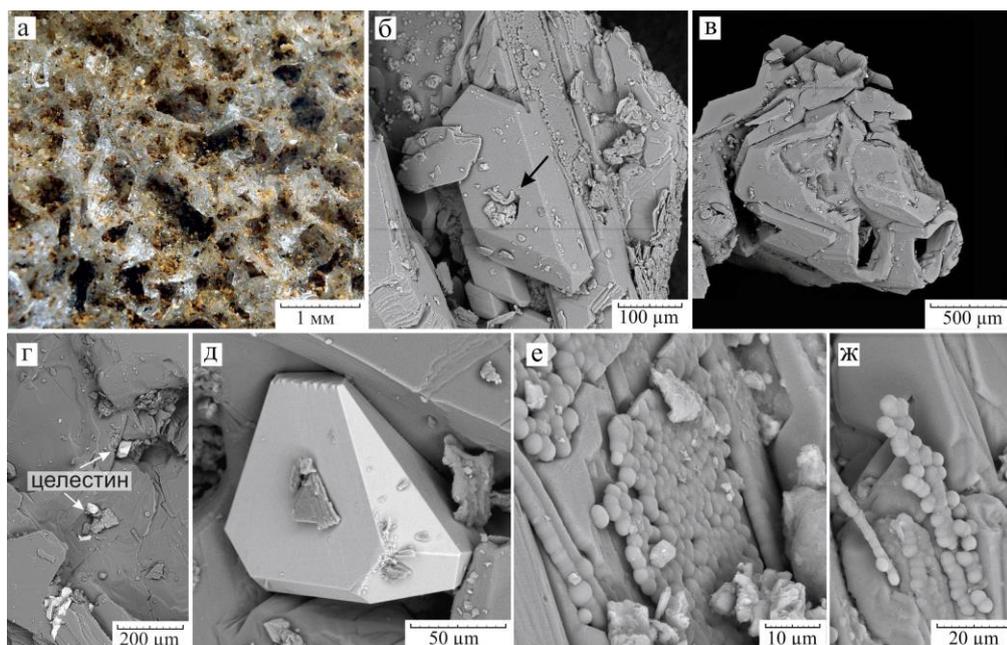


Рис. 11. Гипсовые коры в Змеиной галерее (Тавр-15): а) натурная макрофотография; б) кристалл гипса с вращением апатита (показано стрелкой); в) сложный сросток кристаллов гипса с футлярвидным строением некоторых индивидов; г) вростки кристаллов целестина в гипсе; д) кристалл целестина с эпитаксиальным нарастанием гипса; е, ж) сферолиты опала на гипсе

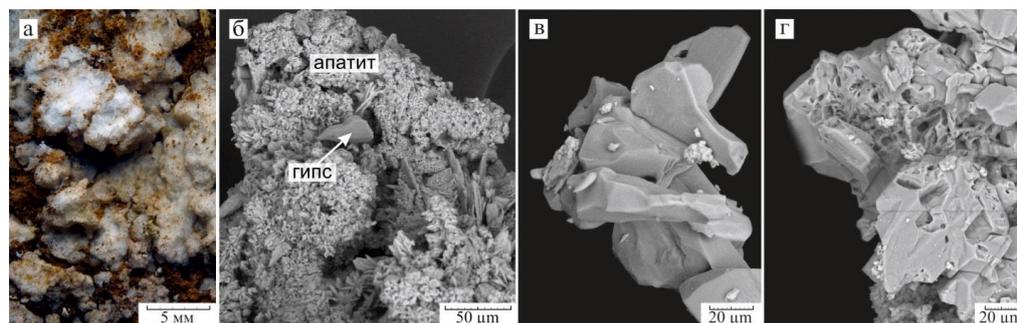


Рис. 12. «Кораллитоподобные» гипс-апатитовые агрегаты в Змеиной галерее (образец Тавр-14): а) натурная макрофотография; б) пластинчатые кристаллы гипса в окружении расщепленных индивидов гидроксилapatита; в) кривогранные кристаллы гипса; г) одиночные огранные кристаллы гидроксилapatита

По данным исследования двух проб, гидроксиды марганца представлены тодорокитом $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \times 3-4.5(\text{H}_2\text{O})$. По данным электронно-зондового анализа, химический состав (мас. %, содержание H_2O – по дефициту суммы): K_2O 1.34, MgO 2.28, CaO 7.76, MnO 4.60, FeO 0.48, Al_2O_3 2.57, SiO_2 0.54,

TiO₂ 0.29, MnO₂ 70.64, H₂O 9.50, сумма 100. Его эмпирическая формула (расчёт на 12 анионов, отношение Mn⁴⁺/Mn²⁺ вычислено по балансу зарядов): (Ca_{0.83}K_{0.17})_{Σ1.00}(Mn⁴⁺_{4.86}Mn²⁺_{0.39}Mg_{0.34}Al_{0.30}Si_{0.05}Fe_{0.04}Ti_{0.02})_{Σ6.00}O₁₂×3.15H₂O. Параметры моноклинной элементарной ячейки, рассчитанные по порошковой диаграмме, соответствуют тодорокиту: $a = 9.709(2) \text{ \AA}$, $b = 2.833(4) \text{ \AA}$, $c = 9.484(3) \text{ \AA}$, $\beta = 93.10(3)^\circ$, $V = 260.45(9) \text{ \AA}^3$.

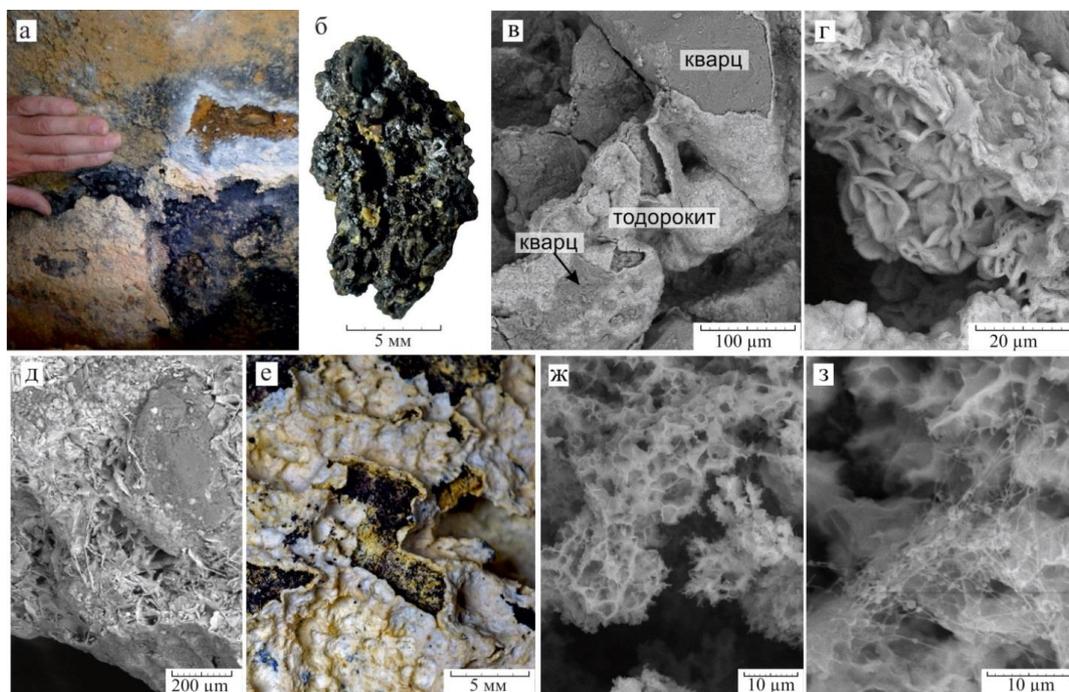


Рис. 13. Морфология тодорокита: а, б) кварц-тодорокитовые коры (образец № 2559); в) детали строения кварц-тодорокитовых кор; г) детали строения тодорокита; д) обрастание тодорокитом кварцевого зерна из современного рыхлого заполнителя (образец Тавр-31); е) обрастание тодорокитом кварцевых зёрен в пробе рыхлых отложений Тавр-31; ж) включения тодорокита на стенах Змеиной галереи (образец Тавр-15а), з) ячеисто-сотовое строение тодорокита; з) микробные маты

По данным микроскопического исследования, тодорокит характеризуется широким морфологическим разнообразием. Массивные черные отложения (образец № 2559), отобранные в середине западной ветки (рис. 13а, б), представлены агрегатами ограненных (видимо, аутигенных) кристаллов кварца с обрастаниями корочкой тодорокита (рис. 13в). Тодорокит в этой пробе сложен розетковидными агрегатами пластинчатых индивидов (рис. 13г). Пластинчатое строение демонстрирует тодорокит и в дендритоподобных обрастаниях кварцевых зёрен в рыхлых отложениях пещеры (рис. 13д).

В образце (Тавр-15а) черных порошковатых включений со стены в начале

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

Змеиной галереи (рис. 13е) тодорокит представлен агрегатами ячеисто-сотового строения (рис. 13ж). На этих агрегатах обильно встречаются нитчатые микробные маты неустановленной принадлежности (рис. 13з), что позволяет предположить роль микроорганизмов в окислении марганца.

Как известно, осаждение гидроксидов железа и марганца зависит от pH растворов. При pH около 6 выпадают в осадок преимущественно оксиды железа, а при pH около 8,5 – оксиды марганца [29]. При этом, мобилизация марганца возможна только в восстановительной среде, когда он находится в форме Mn^{2+} [30]. Мы предполагаем, что мобилизации марганца способствовали колебания уровня обводненности рыхлых отложений, сопровождающееся периодическим появлением локальных восстановительных обстановок, благоприятных для миграции Mn^{2+} . Окисление марганца могло происходить за счет кислых растворов, образующихся при минерализации органического вещества, а массовое осаждение тодорокита – на контакте раствора с карбонатными породами, где создавался щелочной геохимический барьер. Находки микробных филаментов позволяют предположить участие микроорганизмов в окислении Mn^{2+} , как было доказано для некоторых проявлений гидроксидно-марганцевой минерализации в пещерах [31].

Апатит-кальцитовые коры медового цвета, выполняющие фреатические купола, были найдены на развилке между северо-восточной и юго-восточной (Змеиной галереей) ветвями пещеры (рис. 14а). Края этих кальцитовых кор обломаны и «висят в воздухе», что говорит об их формировании на утраченном в настоящее время субстрате палеозаполнителя. Гидроксилапатит желтого цвета является подложкой, на которой выросли кристаллы кальцита (рис. 17б). Кристаллы кальцита демонстрируют многочисленные компромиссные поверхности с гидроксилапатитом, свидетельствующие о росте в его матриксе (рис. 14в). Гидроксилапатит представлен расщепленными сноповидными агрегатами (рис. 14г).

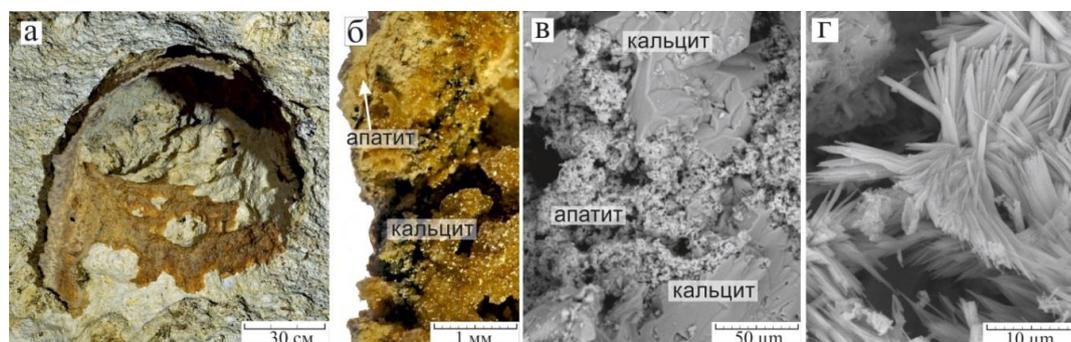


Рис. 14. Кальцит-апатитовые коры (образец Тавр-11): а) натурная фотография; б, в) общий вид изученного образца; г) сноповидные кристаллы гидроксилапатита

Мы предполагаем, что кальцитовые коры этого типа были сформированы между утраченным в настоящее время рыхлым заполнителем и контактном слое замещенного на гидроксилапатит известняка – возможно, за счет

инфильтрационных вод.

Игольчато-волокнистый кальцит был найден в прожилках глинистого заполнителя из зоны кавернозности над полостями пещеры, обнаженной дорожной выемкой (рис. 18а, б). Кальцит сложен стержневидными индивидами, часто парными, длиной до 20-30 мкм и толщиной около 0,5 мкм (рис. 15в, г).

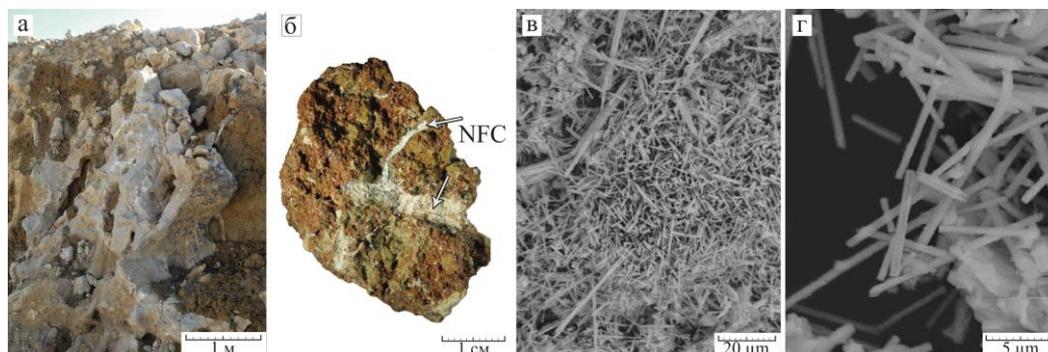


Рис. 15. Игольчато-волокнистый кальцит из глинистого заполнителя зоны кавернозности (образец № 2557)

Игольчато-волокнистый кальцит (англоязычные термины: *needle-fibre calcite* или *needle-fiber calcite*) впервые был описан в 1555 г. Гесснером [32]. Является распространенным карбонатным новообразованием в почвах [33]. В карстовых пещерах этот кальцит обычно встречается в составе мондмилха (лунного молока) – пластичных водонасыщенных микрокристаллических масс [34]. Природа волокнисто-игольчатых кристаллов кальцита до сих пор окончательно не ясна. Большинство исследователей трактуют их как результат микробно-опосредованного осаждения при участии метаболитов бактерий [35] или как псевдоморфозы по биологическим объектам – гифам грибов или актиномицет [32, 33, 36]. Другие авторы объясняют их происхождение чисто хемогенным осаждением в результате медленной дегазации или испарения капиллярных растворов, либо кристаллизацией из аэрозолей [37, 38, 39]. Высказывалась также гипотеза об образовании игольчатого кальцита за счет криогенных процессов [34].

В изученных образцах игольчато-волокнистого кальцита пока не выявлены микробные объекты, поэтому мы склоняемся к абиогенному происхождению изученных образцов – вероятно, за счет периодической дегазации CO_2 из капиллярных вод при сезонных вариациях газового режима почв.

СУБАЭРАЛЬНАЯ КАРБОНАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Среди кальцитовых спелеотем гравитационного питания, выявлен только небольшой натек в концевой части северо-восточной ветки, близко подходящей к поверхности. Судя по его размеру и состоянию, он сформировался в современную эпоху [1]. Также в северо-восточной ветке был обнаружен мондмилх карбонатного

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

состава, также сложенный игольчато-волокнистым кальцитом.

На стенах одного из восходящих каналов в Змеиной галерее были обнаружены сферолитовые образования молочно-белого цвета (рис. 16а, б). Они сложены агрегатами расщепленных до сферолитов кристаллов кальцита (рис. 16в). Субиндивиды имеют тригональное сечение и иногда – футляровидное строение (рис. 16г).

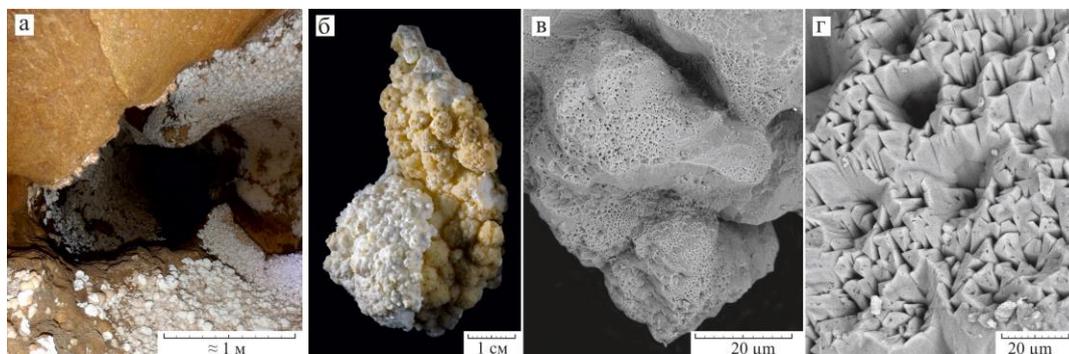


Рис. 16. Кальцитовые сферолиты на стенах восходящего канала в Змеиной галерее (образец №2517)

В каналах приповерхностной зоны кавернозности, вскрытой восходящими каналами в Главной галерее (в том месте, где появился искусственный вход), были встречены белые минеральные коры толщиной до первых мм, инкрустирующие полости каверн (рис. 1). Они сложены ромбоздрическими кристаллами кальцита с обрастаниями игольчатым гипсом (рис. 17). Ввиду расположения этой точки близко к поверхности, можно предположить происхождение этого типа минерализации за счет испарительного насыщения поровых и инфильтрационных вод.

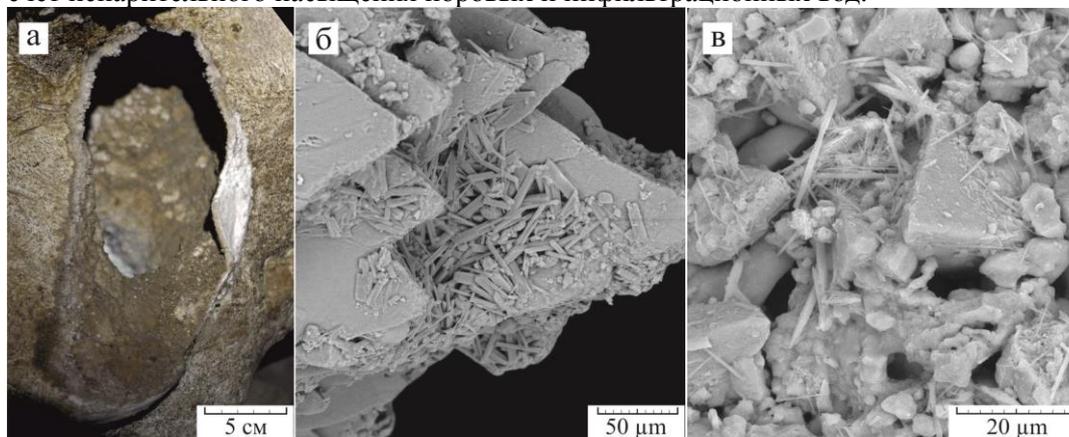


Рис. 17. Кальцитовые коры с обрастаниями игольчатым гипсом (образец Тавр-19)

ВЕЩСТВЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИСТЕНОЧНОГО СЛОЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Процесс специфического выветривания пород стен, сопровождающегося накоплением вязко-пластичного материала, повсеместно распространён в пещере. В некоторых случаях, глубина слоя пластичных отложений может достигать 5 см и более. О древности этих отложений свидетельствуют оставленные по ним отпечатки когтей плейстоценовых животных (рис. 18а).

Микроскопия образца этих отложений, отобранного в ближней части Змеиной галереи (Тав-13) показывает, что основная масса сложена параллельными удлиненными цепочечными агрегатами грануломорфных зёрен (рис. 18б, в).

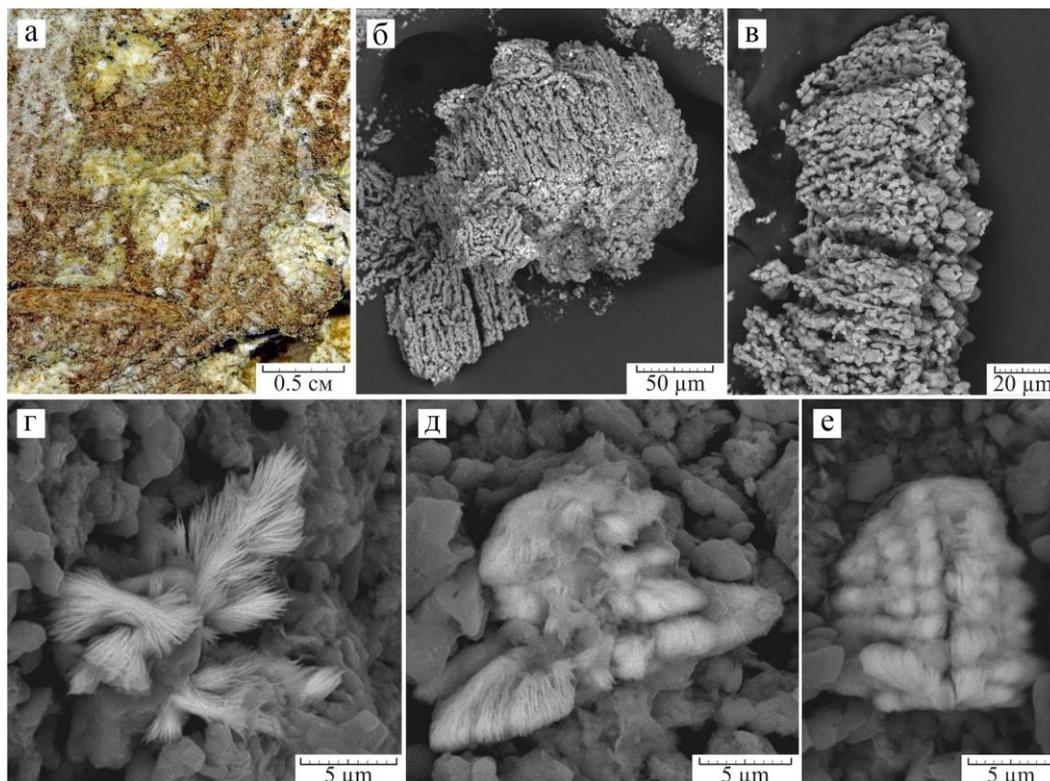


Рис. 18. Особенности вязко-пластичных карбонатных отложений со стен Змеиной галереи (образец Тавр-13): а) натурная фотография отложений с отпечатками когтей животных; б, в) остаточные структуры коррозии раковин нуммулитов; г, д, е) выделения расщепленных индивидов барита

Как было показано выше, такая морфология характерна для коррозии скелетов нуммулитов. Видимо, эти отложения представляют собой остаточный продукт (микрит) избирательной межзерновой коррозии известняка под действием конденсационных вод. Как было показано выше, скелеты нуммулитов

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

характеризуются более высокой коррозионной устойчивостью относительно цемента – поэтому, их фрагменты накапливаются в нерастворенном остатке.

В образце так же были обнаружены сильно расщепленные перьевидные и сноповидные индивиды барита (рис. 18г, д, е). Химический состав барита по данным электронно-зондового анализа: BaO 57.3, SrO 2.5, CaO 2.1, SO₃ 34.7, сумма 96.6, эмпирическая формула: (Ba_{0.89}Ca_{0.09}Sr_{0.06})_{Σ1.0}S_{1.0}O_{4.0}. Установить происхождение барита (аутигенное или переотложенное из вмещающих пород) не представляется возможным.

Природа данного выветривания может быть объяснена с точки зрения двух агентов, возможно наложенных друг на друга по времени. Как известно, процессы окисления и минерализации гуано сопровождаются выделением воды и неорганических кислот: азотной (HNO₃), серной (H₂SO₄), ортофосфорной (H₃PO₄) и угольной (H₂CO₃), и кроме того – они являются экзотермическими, вызывая конвективные потоки в атмосфере пещер. Эти условия способствуют процессам субаэральной коррозии над залежами гуано за счет химически активного конденсата, часто приводящим к существенной модификации морфологии полостей, заселенных крупными колониями рукокрылых [17, 25, 40, 41]. Характерным проявлением этого процесса является межзерновая коррозия и микритизация пород.

В контексте гипогенного генезиса пещеры можно предположить микритизацию как результат избирательной коррозии по измененной глубинными флюидами породе, которая внешне не отличается от пород целика, но при воздействии гипергенных процессов активно вступает в химические реакции и в первую очередь поддается разрушению [1]. Возможным минералом, маркирующим воздействие глубинных флюидов, является барит.

ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОСИЛАПАТИТА ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ПЕЩЕРЫ

Молярные соотношения Ca/P изученных образцов (49 измерений) в сравнении со стехиометрическим гидроксилapatитом показаны на рис. 19. Было отмечено, что для грануломорфного (колломорфного) апатита наблюдается широкий разброс значений соотношения – причем преобладает дефицит катионов кальция, что может указывать на наличие промежуточных коллоидных фаз – предшественников [42]. Для окристаллизованных форм преобладает значение, соответствующее стехиометрическому гидроксилapatиту. Избыток катионов кальция, наблюдающийся для части изученных кристаллов, связан с наличием карбонатгидроксилapatита.

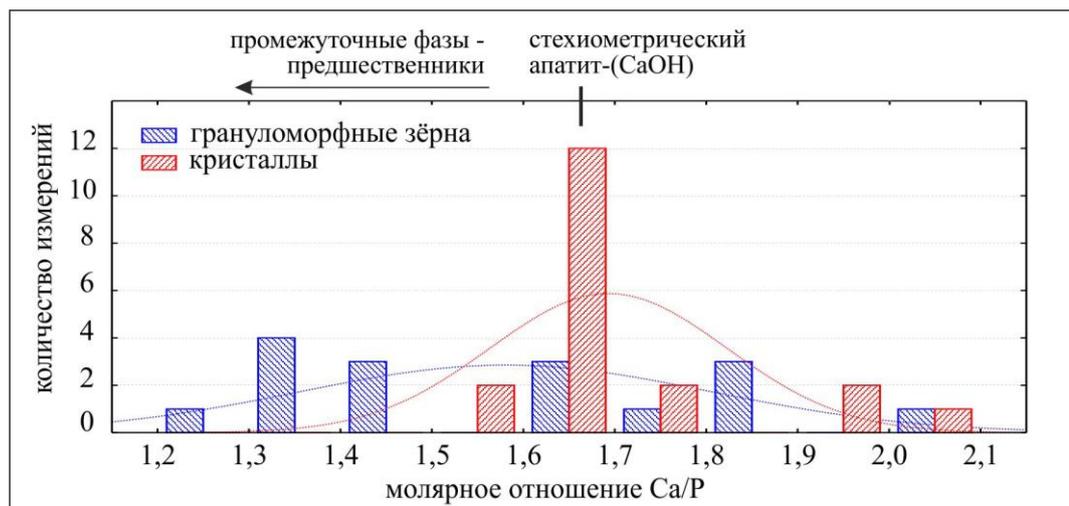


Рис. 19. Молярные соотношения Са/Р в образцах гидроксилатапата

Тем самым, химические составы гидроксилатапата показывают существенные различия между грануломорфными выделениями и окристаллизованными формами. Это согласуется с предложением о существовании двух генераций этого фосфата в отложениях пещеры – метаколлоидного материала, образованного путем диагенеза аморфных фаз-предшественников, который в дальнейшем становился источником вещества для окристаллизованных форм.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлен ряд закономерностей, позволяющих лучше понять определенные аспекты эволюции пещеры на эпигенном этапе развития.

Выявлено, что современный рыхлый заполнитель пещеры имеет преимущественно аллохтонное происхождение. Важным маркером его генезиса является железный монтмориллонит, преобладающий в составе красноцветных отложений таврской свиты плиоцена, перекрывающих в прошлом известняки эоцена. Заполнение пещеры этим материалом происходило преимущественно суффозионным и гравитационным путем, через трещины и каналы в перекрывающих породах. Так же был описан специфический тип отложений (карбонатные пески), представляющий собой элювий вмещающих карбонатных пород, образованный в условиях физического выветривания и химической коррозии – скорее всего, в приповерхностных условиях, при формировании кор выветривания известняков.

Современное эпигенетическое минералообразование в пещере в основном связано с диагенезом зоогенных отложений раннеплейстоценового возраста (костного детрита крупных и мелких животных, гуано летучих мышей). Как

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

следствие, в ней широко распространена фосфатная минерализация (гидроксилапатит, CO₃-содержащий гидроксилапатит (карбонатгидроксилапатит), витлокит). Распространение сульфатной минерализации (гипс и целестин), скорее всего, также связано с процессами окисления органики – поскольку этот процесс сопровождается выделением серной кислоты. Развитие фосфатной и сульфатной минерализации происходило на контакте между насыщенными органическим веществом глинистыми отложениями и карбонатными породами, где формировался щелочной геохимический барьер. Обильное развитие гидроксидно-марганцевой минерализации (тодорокит) свидетельствует о периодических колебаниях окислительно-восстановительных условий в пещерных отложениях и, предположительно, происходило при участии марганец-окисляющих бактерий.

Установленное нами широкое развитие эпигенетической фосфатной и сульфатной минерализации, связанной с процессами окисления зоогенных отложений, делает пещеру Таврида уникальным карстовым объектом Предгорного Крыма и требует её дальнейшего изучения.

Авторы выражают глубокую благодарность Г.В. Самохину (Крымский федеральный университет, г. Симферополь) за помощь в проведении работ, аналитикам И.И. Мусабинову (Уфимский научный центр РАН, г.Уфа), Е.Д. Зенович (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс), А.Д. Рянской, Т.Я. Гуляевой, В.Г. Петрищевой (Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург) и Ф. Нестоле (Университет Падуи, г.Падуя, Италия) за проведение лабораторных исследований и В.И. Ракину (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) за консультации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-05-00982 А.

Список литературы

1. Амеличев Г. Н. Оценка ресурсного потенциала пещеры Таврида (Предгорный Крым) // Геополитика и экогеодинамика регионов. Том 5 (15). Вып. 2. 2019. С. 196–213
2. Lopatin A.V., Vislobokova I.A., Lavrov A.V., Startsev D.B., Gimranov D.O., Zelenkov N.V., Maschenko E.N., Sotnikova M.V., Tarasenko K.K., Titov V.V. The Taurida Cave, a new locality of Early Pleistocene vertebrates in Crimea. Doklady Biological Sciences. 2019. V. 485. P. 40–43
3. ГОСТ 12536-2014 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ, 2019. 19 с.
4. Копачев Л.Ф., Лыгина Е.А., Никишин А.М., Яковишина Е.В. Крымская эоценовая нуммулитовая банка // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология, 2008. №3. С. 64-66.
5. Отчет о результатах работ по объекту «Оценка современного состояния ресурсной базы твердых полезных ископаемых на территории Республики Крым. Подготовка рекомендаций по освоению и изучению участков недр в соответствии с задачами социально-экономического развития региона» (этап 1) // Государственное унитарное предприятие Республики Крым «Крымгеология», Крымская комплексная геологоразведочная партия. Симферополь, 2015. 125 с.
6. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. - СПб.: Наука, 2000. 479 с.
7. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия) // Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

8. Добровольский В.В. Красноцветные образования Крыма и их палеогеографическое значение // Вестник Московского университета. №1. 1968. С. 46-50.
9. Дублянский В.Н., Вахрушев Б.А., Амеличев Г.Н., Шутов Ю.И. Красная пещера. Опыт комплексных карстологических исследований: Монография / Под ред. проф. Дублянского В.Н. М.: Изд. РУДН, 2002. 190 с.
10. Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов. СПб: Изд-во Недр, 1998. 351 с.
11. Вахрушев Б.А. О генетическом содержании карстового рельефообразующего процесса // Спелеология и карстология. №2. 2009. С. 30-35.
12. Силаев В.И., Симакова Ю.С., Паршукова М.Н., Гимранов Д.О. Костеносные элювиальные грунты в Иманайской пещере на Южном Урале // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. № 21. Пермь, 2018. С. 168-184.
13. Шуньков М.В., Кулик Н.А., Козликин М.Б., Сокол Э.В., Мирошниченко Л.В., Ульянов В.А. Фосфатная минерализация плейстоцен-голоценовых отложений восточной галереи Денисовой пещеры // Доклады Академии наук. 2018. Т. 478. № 3. С. 318-322.
14. Dumitraş D.G., Marincea Ş. Apatite-(CaOH) in the fossil bat guano deposit from the «dry» Cioclovina Cave, Sureanu Mountains, Romania // The Canadian Mineralogist. Vol. 46, 2008. pp. 463-477.
15. Onac B.P., Vereş D.S. Sequence of secondary phosphates deposition in a karst environment: evidence from Magurici Cave (Romania) // Eur. J. Mineral. 2003, 15, 741-745.
16. Zanin Yu. N., Tsykin R.A., Dar'ın A.V. Phosphorites of the Arkheologicheskaya Cave (Khakassia, East Siberia) // Lithology and Mineral Resources. Vol. 40. 1. 2005. P. 48-55.
17. Audra P., De Waele J., Bentaleb I., Chroňáková A., Křišťůfek V., D'Angeli I.M., Carbone C., Madonia G., Vattano M., Scopelliti G., Cailhol D., Vanara N., Temovski M., Bigot J.-Y., Nobécourt J.-C., Galli E., Rull F. and Sanz-Arranz A. Guano-related phosphate-rich minerals in European caves // International Journal of Speleology, 48 (1), Tampa, FL, 2019. P. 75-105.
18. Стефановский В.В. Литология и возраст спелеогенных образований Южного Урала // Уральский геологический журнал. 2002. № 6 (30). С.3-16.
19. Karkanis P., Rigaud J. P., Simek J. F., Albert R. M., & Weiner S. Ash bones and guano: a study of the minerals and phytoliths in the sediments of Grotte XVI, Dordogne, France // Journal of Archaeological Science, 29(7), 2002. P. 721-732.
20. Задорожная Л. П., Супрычев В. А. Гипергенный карбонатапатит (подолит) из заполнителя карстовых полостей верхнеюрских известняков Горного Крыма // Доклады АН СССР. Т. 199. № 5. 1971. С. 1142-1145.
21. Тищенко А.И. Минералы группы апатита и брусит в пещерах Таврская и Змеиная (Предгорный Крым) // Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География. Геология. Том 3 (69). № 2. 2017. С. 198-206.
22. Bannister F., Bennett H., – Whitlockite from Sebdoou, Oran, Algeria // Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 28. 1947. P.29-30.
23. Peréz Martínez J.J. & Wiggen R.W., Los depositos de fosforitas de Salsimas Hidalgo y Ayancual, Estado de Nuevo León. México Instituto Nacional para la Investigacion de Recursos Minerales Boletin, 32. 1953. P. 1-33.
24. Onac B.P., Mylroie J. E., White W.B. Mineralogy of cave deposits on san Salvador island, Bahamas // Carbonates and Evaporites, v. 16. 1. 2001. P. 8-16.
25. Forti P., Galli E., Rossi A. Peculiar minerogenetic cave environments of Mexico: the Cuatro Ciénegas area // Acta Carsologica, 35/1. 2006. P. 79-98.
26. Puşcaş C. M., Kristály F., Stremţan C.C., Onac B. P., Effenberger H. S. Stability of cave phosphates: Case study from Liliécilor Cave (Trascău Mountains, Romania) // N. Jb. Miner. Abh. (J. Min. Geochem.), 191/2. 2014. P. 157-168.
27. Wurster C.M., Munksgaard N., Zwart C., Bird M. The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia // Biogeochemistry, № 124(1-3). 2015. P. 163-175.
28. Тищенко А.И. Минералогическая изученность карстовых полостей Крыма // Спелеология и карстология. №2. 2009. №1. С. 81- 84.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

29. Onac B.P. Mineralogy of speleothems from caves in the Padurea Craiului Mountains (Romania), and their palaeoclimatic significance // *Cave and Karst Science*, 23 (3): 1996. P. 109-124.
30. Calvert S.E., Pedersen T.F. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganiferous black shales // *Economic Geology*, 91 (1). 1996. P. 36-47.
31. Northup E., Lavoie K.H. Geomicrobiology of caves: a review // *Geomicrobiology journal*. 2001. Vol. № 3. P. 199-222.
32. Cailleau, G., Verrecchia, E.P., Braissant, O. & Emmanuel, L. The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentology*, 56. 2009. P.1858–1875.
33. Bindschedler, S., Millière, L., Cailleau, G., Job, D., Verrecchia, E. P. Calcitic nanofibres in soils and caves: a putative fungal contribution to carbonatogenesis. Geological Society, London, Special Publications, 336(1). 2010. P. 225-238.
34. Hill C.A., Forti P. *Cave Minerals of the World*. Huntsville, Alabama, National Speleological Society, 1997. 463 p.
35. Danielli, H.M.C., Edington, M.A. Bacterial calcification in limestone caves // *Geomicrobiology Journal*, 3. 1983. P. 1–16.
36. Verrecchia, E.P., Verrecchia, K.E. Needle-fiber calcite; a critical review and a proposed classification // *Journal of Sedimentary Research*, № 64, 1994. P. 650–664.
37. Borsato, A., Frisia, S., Jones, B., & Van Der Borg, K. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps // *Journal of sedimentary research*, 70(5). 2000. P. 1171-1182.
38. 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*, 41(12). 2004. P. 1411-1423.
39. Jones B., Peng X. Abiogenic growth of needle-fiber calcite in spring towers at Shiqiang, Yunnan Province, China // *Journal of Sedimentary Research*. 2014. T. 84. 11. P. 1021-1040.
40. Cailhol D., Audra P., Nehme C., Nader F. H., Garašić M., Heresanu V., Gucl S., Charalambidou I., Satterfield L., Cheng H., Edwards R.L. The contribution of condensation-corrosion in the morphological evolution of caves in semi-arid regions: preliminary investigations in the Kyrenia Range, Cyprus // *Acta Carsologica* 48/1. 5-27. 2019. P. 6-27.
41. Merino A., Fornós J.J., Mulet A. and Ginés J., Morphological and mineralogical evidence for ancient bat presence in Cova des Pas de Vallgornera (Llucmajor, Mallorca, Western Mediterranean) // *International Journal of Speleology*, 48 (2). 2019. P. 115-131.
42. Li Y., Weng W. In vitro synthesis and characterization of amorphous calcium phosphates with various Ca/P atomic ratios // *J. Mater Sci: Mater Med*, 2007. № 18. P. 2303–2308.

MINERAL DEPOSITS OF THE CAVE TAVRIDA (PIEDMONT CRIMEA)

***Chervyatsova O. Ya.¹, Potapov S.S.², Kiseleva D.V.³, Tishenko A.I.⁴, Kasatkin A.V.⁵,
Tokarev S.V.⁴, Amelichev G.N.⁴, Vahrushev B. A.⁴***

¹*State Natural Biosphere Reserve "Shulgan-Tash", Irgizly, Bashkortostan, Russian Federation;*

²*Institute of Mineralogy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass, Russian Federation;*

³*Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation;*

⁴*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Taurida Academy, Simferopol, Russian Federation;*

⁵*A.E. Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

The article presents the first results of studies of the deposits of the Tavrida Cave (Piedmont Crimea). Tavrida Cave was discovered during the construction of the federal highway in the Belogorsky district of the Republic of Crimea in June 2018. The cave is a horizontal maze, the length of which at the time of the survey was 1238 m. This is a classic object of the Crimean hypogenic karst formed in Paleo-artesian conditions, with an upward flow of water under pressure from the sediments of the Mazan Formation to overlying Eocene limestones. The cave is located in the nummulite limestones of the Ypres-Ljutet tiers of the Lower-Middle Eocene (Simferopol Formation). The limestones are characterized by high chemical purity (CaCO_3 94.58-97.89 % of the mass).

The cave is a unique paleozoological object and one of the oldest in the territory of the Russian Federation cave locations of fossil fauna, containing bone remains of Early Pleistocene animals about 1.8-1.5 million years old.

The article presents the first results of studies of cave mineral deposits. Observations and sampling were performed in July and August 2018. Laboratory studies were carried out on the basis of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, the Institute of Mineralogy of the Ural Branch of the RAS (Miass), the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the RAS (Yekaterinburg), as well as in the laboratories of the A.E. Fersman Mineralogical Museum RAS (Moscow) and the Department of Earth Sciences of the University of Padua (Padua, Italy). The following research methods were used in the work: X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS).

As a result of the research, a number of patterns were revealed that made it possible to understand some aspects of the cave evolution at the epigenetic stage of evolution.

It has been revealed that modern clay deposits of the cave are mainly of allochthonous origin. The marker of sediment genesis is Fe-montmorillonite, which prevails in the composition of red clays. The origin of Fe-montmorillonite is associated with weathering of volcanic rocks of the Southern coastal massifs, with further denudation of the weathering crust and redeposition in the foothill and lowland Crimea, which occurred in the Pliocene.

Is also described specific type of cave deposits (carbonate sands), which is the eluvium of the host carbonate rocks, formed under conditions of physical weathering and chemical corrosion. Most likely, this type of sediment is generated in near-surface conditions during the formation of limestone weathering crust.

It was revealed that epigenetic mineral formation in the cave is mainly associated with the diagenesis of zoogenic sediments of the Early Pleistocene age (bones, guano bats). The following secondary minerals of the cave are characterized: hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), whitlockite ($\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)$), gypsum ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$), celestine (SrSO_4), barite (BaSO_4), todorokite ($(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \times 3-4.5 \text{H}_2\text{O}$). The development of phosphate mineralization occurred at the contact between clay deposits saturated with organic matter and carbonate rocks, where an alkaline geochemical barrier was formed. The distribution of sulfate mineralization is most likely also associated with

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

organic oxidation processes - since this process is accompanied by the release of sulfuric acid. The abundant development of hydroxide-manganese mineralization (todorokite) indicates periodic fluctuations in the redox conditions in cave deposits and, presumably, occurred with the participation of manganese-oxidizing bacteria.

Were studied the specific weathering processes on the walls of the cave, accompanied by the accumulation of visco-plastic material, which is the residual product of selective corrosion of limestone - presumably under the influence of aggressive condensation water. The extensive development of epigenetic phosphate and sulfate mineralization that we have established that is associated with the oxidation of zoogenic deposits makes the Tavrida Cave a unique karst object of the Piedmont Crimea and requires further study.

Keywords: Piedmont Crimea, hypogenic karst, Tavrida cave, cave deposits, cave minerals, phosphates, sulfates, manganese hydroxides.

Reference

1. Amelichev G. N. Ocenka resursnogo potenciala peshhery Tavrida (Predgornyj Krym) (Assessment of the resource potential of the cave Tavrida (Piedmont Crimea)). Geopolitika i jekogedynamika regionov. Tom 5 (15), no 2, 2019, pp. 196–213 (in Russian).
2. Lopatin A.V., Vislobokova I.A., Lavrov A.V., Startsev D.B., Gimranov D.O., Zelenkov N.V., Maschenko E.N., Sotnikova M.V., Tarasenko K.K., Titov V.V. The Taurida Cave, a new locality of Early Pleistocene vertebrates in Crimea. Doklady Biological Sciences, 2019, V. 485, pp. 40–43
3. GOST 12536-2014 Grunty. Metody laboratornogo opredelenija granulometricheskogo (zernovogo) i mikroagregatnogo sostava (Soils. Laboratory methods for the determination of particle size (grain) and microaggregate composition) (in Russian).
4. Kopachev L.F., Lygina E.A., Nikishin A.M., Jakovishina E.V. Krymskaja jeocenovaja nummulitovaja banka (Crimean Eocene Nummulite Bank). Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 4. Geologija, 2008, no 3, pp. 64-66 (in Russian).
5. Otchet o rezul'tatah rabot po ob#ektu «Ocenka sovremennogo sostojanija resursnoj bazy tverdyh poleznyh iskopaemyh na territorii Respubliki Krym. Podgotovka rekomendacij po osvoeniju i izucheniju uchastkov nedr v sootvetstvii s zadachami social'no-jekonomicheskogo razvitija regiona» (etap 1) (Report on the results of work on the object «Assessment of the current state of the resource base of solid minerals in the Republic of Crimea. Preparation of recommendations for the development and study of subsoil areas in accordance with the tasks of the socio-economic development of the region» stage 1)). Gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatje Respubliki Krym «Krymgeologija», Krymskaja kompleksnaja geologorazvedochnaja partija, Simferopol', 2015 (in Russian)
6. Judovich Ja. Je., Ketris M. P. Osnovy litohimii. (Foundations of lithochemistry). SPb.: Nauka, 2000, p. 479 (in Russian).
7. Judovich Ja.Je., Ketris M.P. Geohimicheskie indikatory litogeneza (litologicheskaja geohimija) (Geochemical indicators of lithogenesis (lithological geochemistry)). Syktyvkar: Geoprint, 2011, 742 p. (in Russian).
8. Dobrovol'skij V.V. Krasnocvetnye obrazovaniya Kryma i ih paleogeograficheskoe znachenie (Red-colored formations of Crimea and their paleogeographic significance). Vestnik Moskovskogo universiteta, no 1, M: 1968, p. 46-50 (in Russian).
9. Dubljanskij V.N., Vahrushev B.A., Amelichev G.N., Shutov Ju.I. Krasnaja peshhera. Opyt kompleksnyh karstologicheskikh issledovanij (Red cave. Experience in complex karstological research). Pod red. prof. Dubljanskogo V.N. M.: Izd. RUDN, 2002, p 190 (in Russian).
10. Sistematika i klassifikacii osadochnyh porod i ih analogov (Systematics and classification of sedimentary rocks and their analogues). SPb: Izd-vo Nedra, 1998, p. 351 (in Russian).

11. Vahrushev B.A. O geneticheskom sodержanii karstovogo rel'efoobrazujushhego processa (On the genetic content of the karst relief-forming process), *Speleologija i karstologija*, no 2, 2009, pp. 30-35 (in Russian).
12. Silaev V.I., Simakova Ju.S., Parshukova M.N., Gimranov D.O. Kostenosnye jeljuvial'nye grunty v Imanajskoj peshhere na Juzhnom Urale (Bone-bearing eluvial soils in the Imanaiskaya cave in the Southern Urals). *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Nauchnye chteniya pamjati P.N. Chirvinskogo*, no 21, Perm, 2018, pp. 168-184 (in Russian).
13. Shun'kov M.V., Kulik N.A., Kozlikin M.B., Sokol Je.V., Miroshnichenko L.V., Ul'janov V.A. Fosfatnaja mineralizacija plejstocen-golocenovyh otlozhenij vostochnoj galerei Denisovoj peshbery (Phosphate mineralization of the Pleistocene-Holocene deposits of the eastern gallery of Denisova Cave). *Doklady Akademii nauk*, 2018, T. 478, no 3, pp. 318-322 (in Russian).
14. Dumitraş D.G., Marincea Ş. Apatite-(CaOH) in the fossil bat guano deposit from the «dry» Cioclovina Cave, Sureanu Mountains, Romania. *The Canadian Mineralogist*, Vol. 46, 2008, pp. 463-477.
15. Onac B.P., Vereş D.S. Sequence of secondary phosphates deposition in a karst environment: evidence from Măgurici Cave (Romania). *Eur. J. Mineral*, 2003, 15, pp. 741-745.
16. Zanin Yu. N., Tsykin R.A., Dar'in A.V. Phosphorites of the Arkheologicheskaya Cave (Khakassia, East Siberia) // *Lithology and Mineral Resources*, Vol. 40, no. 1, 2005, pp. 48-55.
17. Audra P., De Waele J., Bentaleb I., Chroňáková A., Křišťůfek V., D'Angeli I.M., Carbone C., Madonia G., Vattano M., Scopelliti G., Cailhol D., Vanara N., Temovski M., Bigot J.-Y., Nobécourt J.-C., Galli E., Rull F. and Sanz-Arranz A. Guano-related phosphate-rich minerals in European caves. *International Journal of Speleology*, 48 (1), Tampa, FL, 2019, p. 75-105.
18. Stefanovskij V.V. Litologija i vozrast speleogennyh obrazovaniy Juzhnogo Urala (Lithology and age of speleogenic formations of the Southern Urals). *Ural'skij geologicheskij zhurnal*, 2002, no 6 (30), pp.3-16 (in Russian).
19. Karkanis P., Rigaud J. P., Simek J. F., Albert R. M., & Weiner S. Ash bones and guano: a study of the minerals and phytoliths in the sediments of Grotte XVI, Dordogne, France. *Journal of Archaeological Science*, 29(7), 2002, pp. 721-732.
20. Zadorozhnaja L. P., Suprychev V. A. Gipergennyj karbonatapatit (podolit) iz zapolnitelja karstovyh polostej verhnjejurskih izvestnjakov Gornogo Kryma (Hypergenic carbonatapatite (podolite) from the filler of karst cavities of the Upper Jurassic limestones of the Crimean Mountains). *Doklady AN SSSR*, T. 199, no 5, 1971, pp. 1142-1145 (in Russian).
21. Tishhenko A.I. Mineraly gruppy apatita i brushit v peshherah Tavrskaja i Zmeinaja (Predgornyj Krym) (Minerals of the apatite and brushite group in the Taurus and Zmeinaya caves (Piedmont Crimea)). *Uchjonye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V. I. Vernadskogo. Geografija. Geologija*, Tom 3 (69), no 2, 2017, pp. 198-206 (in Russian).
22. Bannister F., Bennett H., – Whitlockite from Sebdu, Oran, Algeria. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 28, 1947, pp.29-30.
23. Peréz Martínez J.J. & Wiggen R.W., Los depositos de fosforitas de Salsimas Hidalgo y Ayancual, Estado de Nuevo León. *México Instituto Nacional para la Investigacion de Recursos Minerales Boletin*, 32, 1953 pp. 1-33.
24. Onac B.P., Mylroie J. E., White W.B. Mineralogy of cave deposits on san Salvador island, Bahamas // *Carbonates and Evaporites*, v. 16, no. 1, 2001, pp. 8-16
25. Forti P., Galli E., Rossi A. Peculiar minerogenetic cave environments of Mexico: the Cuatro Ciénegas area, *Acta Carsologica* 35/1,2006, pp. 79-98
26. Puşcaş C. M., Kristaly F., Stremţan C.C., Onac B. P., Effenberger H. S. Stability of cave phosphates: Case study from Liliecilor Cave (Trascău Mountains, Romania) // *N. Jb. Miner. Abh. (J. Min. Geochem.)* 191/2, 2014, pp. 157-168
27. Wurster C.M., Munksgaard N., Zwart C., Bird M. The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia. *Biogeochemistry*, no 124(1-3), 2015, pp. 163-175.
28. Tishhenko A.I. Минералогическая изученность карстовых полостей Крыма. *Спелеология и карстология*, №2, 2009, no 1. pp. 81- 84.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА
(ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

29. Onac B.P. Mineralogy of speleothems from caves in the Padurea Craiului Mountains (Romania), and their palaeoclimatic significance. *Cave and Karst Science*, 23 (3), 1996, pp. 109-124.
30. Calvert S.E., Pedersen T.F. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology*, 91 (1), 1996, pp. 36-47.
31. Northup E., Lavoie K.H. Geomicrobiology of caves: a review. *Geomicrobiology journal*, 2001, Vol. 3, pp. 199-222.
32. Cailleau, G., Verrecchia, E.P., Braissant, O. & Emmanuel, L. 2009. The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentology*, 1956: pp. 1858–1875.
33. Bindschedler, S., Millière, L., Cailleau, G., Job, D., Verrecchia, E. P. Calcitic nanofibres in soils and caves: a putative fungal contribution to carbonatogenesis. *Geological Society, London, Special Publications*, 336(1), 2010, pp. 225-238.
34. Hill C.A., Forti P. *Cave Minerals of the World*, Second Edition: Huntsville, Alabama, National Speleological Society, 1997, 463 p
35. Danielli, H.M.C., Edington, M.A. Bacterial calcification in limestone caves. *Geomicrobiology Journal* 3, 1983, pp. 1–16.
36. Verrecchia, E.P., Verrecchia, K.E. Needle-fiber calcite; a critical review and a proposed classification. *Journal of Sedimentary Research*, no. 64, 1994, pp. 650–664.
37. Borsato, A., Frisia, S., Jones, B., & Van Der Borg, K. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps. *Journal of sedimentary research*, 70(5), 2000, pp. 1171-1182.
38. 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*, 41(12), 2004, pp. 1411-1423.
39. Jones B., Peng X. Abiogenic growth of needle-fiber calcite in spring towers at Shiqiang, Yunnan Province, China. *Journal of Sedimentary Research*, 2014, T. 84, no. 11, pp. 1021-1040.
40. Cailhol D., Audra P., Nehme C., Nader F. H., Garašić M., Heresanu V., Gucl S., Charalambidou I., Satterfield L., Cheng H., Edwards R.L. The contribution of condensation-corrosion in the morphological evolution of caves in semi-arid regions: preliminary investigations in the Kyrenia Range, Cyprus. *Acta Carsologica*, 48/1, 5-27, 2019, pp. 6-27.
41. Merino A., Fornós J.J., Mulet A. and Ginés J., Morphological and mineralogical evidence for ancient bat presence in Cova des Pas de Vallgornera (Llucmajor, Mallorca, Western Mediterranean). *International Journal of Speleology*, 48 (2), 2019, p. 115-131.
42. Li Y., Weng W. In vitro synthesis and characterization of amorphous calcium phosphates with various Ca/P atomic ratios. *J Mater Sci: Mater Med*, 2007, no 18, pp. 2303–2308.

Поступила в редакцию 09.11.2019