

УДК 549.905.1:549.745

DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-6-928-941

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГРУНТОВЫХ ВОД И СПЕЛЕОТЕМЫ “ЛУННОЕ МОЛОКО” В КАРСТОВОЙ ПЕЩЕРЕ ПРОЩАЛЬНАЯ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)

© 2018 г. Л. М. Кондратьева<sup>1</sup>, О. С. Полевская<sup>1</sup>, Е. М. Голубева<sup>2</sup>,  
А. В. Штарева<sup>2</sup>, Н. С. Коновалова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65, 680000,  
Россия, e-mail: oksasha.polevskaya@mail.ru

<sup>2</sup>Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65,  
680000, Россия

Поступила в редакцию 30.11.2017 г., принята к печати 27.02.2018 г.

*Объект исследования.* Целью работы являлся сравнительный анализ элементного состава грунтовых вод (капельной, трещинной), воды из внутреннего водотока, в карстовой пещере Прощальная (Хабаровский край) и поверхностных вод ближайшей реки Сагды-Селанка. Большой интерес представляло исследование спелеотемы (натечного образования) “лунное молоко” (moonmilk) в пещере Прощальная. *Материалы и методы.* Натечное образование “лунное молоко” исследовалось с помощью сканирующей электронной микроскопии (EVO-40HV, CarlZeiss, Германия) и кремний-дрейфового рентгеновского детектора X-MAX 80 мм<sup>2</sup>. Методом ICP-MS проведен сравнительный анализ элементного состава грунтовых вод (капельной, трещинной), воды из внутреннего водотока в пещере Прощальная и поверхностных вод р. Сагды-Селанка. *Результаты.* Максимальные концентрации кальция, железа и марганца были установлены в весенний период в капельной воде, а магния – в проточных водах (внутренний водоток пещеры и р. Сагды-Селанка). Определено, что визуальна пластичная и гомогенная масса спелеотемы “лунное молоко” гетерогенна и содержит различные микроструктуры. Трубочатые микроструктуры представлены более богатым элементным составом (С, О, Са, Fe, Mn, Si, Al и S) по сравнению с булавовидными образованиями (С, О, Са и Na). Связующей матрицей в составе “лунного молока” были сетчатые структуры, подобные мицелию актиномицетов и бактериальным пленкам. *Выводы.* Результаты проведенных исследований в условиях муссонного климата могут быть интересны при изучении карстовых процессов в других климатических зонах.

**Ключевые слова:** карст, капельная вода, трещинная вода, натечное образование “лунное молоко”

## ELEMENT COMPOSITION OF GROUND WATER AND SPELEOTHEM “MOON MILK” IN A KARST CAVE PROSHCHAL’NAYA (FAR EAST)

Lubov’ M. Kondratyeva<sup>1</sup>, Oksana S. Polevskaya<sup>1</sup>, Evgeniya M. Golubeva<sup>2</sup>,  
Anna V. Shtareva<sup>2</sup>, Natal’ya S. Konovalova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of water and ecological problems, Far East Branch of RAS, 65 Kim-Yu-Chen st., Khabarovsk 680000,  
Russia, e-mail: oksasha.polevskaya@mail.ru

<sup>2</sup>Yu.A. Kosygin Institute of tectonics and geophysics, Far East Branch of RAS, 65 Kim-Yu-Chen st., Khabarovsk  
680000, Russia

Received 30.11.2017, accepted 27.02.2018

*Object of research.* The aim of this work was the comparative analysis of element composition of groundwater (drip, fracture), water from the interior of the watercourse in a karst cave Proshchal’naya (Khabarovsk Territory) and the surface water of the nearest river Sagdy-Selanka. The great interest was the study of speleothem (dropstones) “moon milk” in the cave Proshchal’naya. *Materials and methods.* Speleothem “moon milk” was investigated with a scanning electron microscope (EVO-40HV, CarlZeiss, Germany) and silicon-drift x-ray detector X-MAX 80 мм<sup>2</sup>. By ICP-MS method a comparative analysis of element composition of groundwater (drip, fracture), water from an internal stream in the cave Proshchal’naya and surface water of the river Sagdy-Selanka were carried out. *Results.* Maximum concentrations of calcium, iron and manganese was installed in the spring, between drip and fracture water and magnesium – in flowing waters (inland watercourse caves and Sagdy-Selanka R.). It was determined that visually plastic and homogeneous mass of speleothem “moon milk” is heterogeneous and contains various microstructures. Tubular microstructures were represented by richer elemental compo-

**Для цитирования:** Кондратьева Л.М., Полевская О.С., Голубева Е.М., Штарева А.В., Коновалова Н.С. (2018) Элементный состав грунтовых вод и спелеотемы “лунное молоко” в карстовой пещере Прощальная (Дальний Восток). *Литосфера*, **18**(6), 928–941. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-6-928-941

**For citation:** Kondratyeva L.M., Polevskaya O.S., Golubeva E.M., Shtareva A.V., Konovalova N.S. (2018) Element composition of ground water and speleothem “moon milk” in a karst cave Proshchal’naya (Far East). *Litosfera*, **18**(6), 928–941. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-6-928-941

sition (C, O, Ca, Fe, Mn, Si, Al, and S) compared with club-shaped formations (C, O, Ca, and Na). The binding matrix in the composition of the "moon milk" were reticular structures similar to actinomycete mycelium and bacterial films. *Findings*. The results of studies conducted in a monsoon climate may be interesting for researchers which study karst processes in other climatic zones.

**Keywords:** karst, drip water, water of fracturing, dropstones, "moonmilk"

## ВВЕДЕНИЕ

Глобальное изменение климата и антропогенная нагрузка влияют на устойчивость всех природных систем, в том числе на динамику современных геологических процессов [Шварцев, 2012]. Многочисленные исследования взаимодействия подземных вод с горными породами показали, что для системы вода–порода характерно равновесно-неравновесное состояние, при котором в результате испарения формируется вторичный минеральный комплекс и изменяется состав воды [Шварцев и др., 2007; Кадебская, 2016].

Карст – это геологический процесс и связанные с ним явления, которые развиваются в результате взаимодействия воды с растворимыми горными породами. Известняки являются плотной водонепроницаемой породой, циркуляция воды в них может происходить только по трещинам. Трещиноватость горных пород является основным фактором, который приводит к развитию карста [Дублянский, Дублянская, 2004]. Обязательным условием карстообразования является дренаж воды, интенсивность которого напрямую зависит от климата. Карстовые пещеры выступают в качестве автономных подземных экосистем, которые могут быстро откликаться на изменение климатических условий и состояния окружающей среды [Vesper et al., 2001; Musgrove, Banner, 2004].

Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что цикл углерода и динамика карстовых процессов тесным образом связаны не только с изменением климата. Так, общий сток углерода с карстовых водосборов в значительной степени определяется поведением  $\text{HCO}_3^-$ , которое зависит от карбонатного выветривания горных пород и происходящих изменений в землепользовании [Liu et al., 2015; Zeng et al., 2016].

Химически активные карстовые воды образуются при смешении поверхностной воды, содержащей кислород и уголекислоту, с подземными водами. При миграции этих кислых вод растворяются известняки и доломиты. Однако доломит, самый стабильный карбонатный минерал, генезис которого до настоящего времени считается дискуссионным [Zhang et al., 2012], широко распространен в древних осадочных породах и редко встречается среди современных отложений.

На начальном этапе карстообразования происходит насыщение уголекислотой дождевых и талых

вод при инфильтрации их через почву (и некарстуемые породы). С течением времени устанавливается равновесие в содержании уголекислоты в проточной или каплюющей с потолка воде и воздухе пещеры. При избытке свободной уголекислоты в воде при ее соприкосновении с карбонатными породами ( $\text{CaCO}_3$ ) происходит их растворение. Если содержание свободной уголекислоты в воде уменьшается, наступает литогенетическая стадия – происходит вторичное осаждение  $\text{CaCO}_3$ . Основное уравнение карстового процесса в известняках, представляющего собой единство растворения и осаждения карбоната кальция, имеет следующий вид [Максимович, Бельтюкова, 1981]:



Формирование и развитие порового пространства карбонатных пород тесно связано с процессами их растворения и выщелачивания. Вынос части минеральных соединений в растворенном состоянии является причиной образования пор, каверн и пустот, а также расширения полостей трещин и формирования пористо-кавернозных пластов в природных резервуарах. Различная степень и характер обогащенности известняков нерастворимыми примесями приводят к селективному растворению и обуславливают микронеоднородность структуры, сочетание тонкопористых, плотных и кавернозных участков, а также разную степень насыщенности химическими элементами трещинной воды [Багринцева, 1999]. Геохимический состав воды зависит от температурного режима и особенностей растворяющихся пород, с которыми взаимодействуют ее потоки [Кадебская, 2016]. При прохождении дождевой воды через почвенно-растительный слой происходит снижение pH за счет гуминовых кислот,  $\text{CO}_2$  и обменного водорода, соответственно, растет их агрессивность по отношению к карбонатным породам [Жабинская, 2003].

Капельная вода формируется за счет поровых вод и участвует в образовании различных натечных образований (спелеотем). Растворенные минеральные вещества через некоторое время выкристаллизовываются на сводах и стенах пещер в виде массивных корок или специфичных для каждой пещеры спелеотем [Дублянский, Дублянская, 2004], к которым относятся сталактиты, сталагмиты различной формы, колонны, драпировки, кальцитовые плотины пещерных озер (гуры). Формирование большинства спелеотем в пещерах связано с

водой, которая может течь, капать и передвигаться тонкими пленками [Hill, Forti, 2007].

Особый интерес среди разнообразных спелеотем вызывает “лунное молоко” (*moonmilk*), которое формируется на вертикальных и горизонтальных поверхностях карстовых пещер [Sanchez-Moral et al., 2012]. “Лунное молоко” – широко распространенное натечное образование, обнаруженное в пещерах по всему миру и при различных климатических условиях. Считают, что это вторично отложенный пластичный материал, гидратированной губчатой или пастообразной творожистой или сухой массы белого (реже палево-кремового) цвета. Принято считать, что “лунное молоко” состоит из тонких кристаллических агрегатов карбонатных минералов (кальцит, гидромагнезит, арагонит, гипс) [Blyth, Frisia, 2008; Richter, 2008; Мазина, Семиколенных, 2010] и некарбонатных минералов (силикаты, фосфаты, сульфаты [Lacelle et al., 2004] с высоким содержанием воды (60–90%). Генезис и консистенция спелеотемы “лунное молоко” зависят от интенсивности инфильтрации и элементного состава природных вод. Наряду с физико-химическими факторами на формирование вторичных минералов, существенное влияние могут оказывать микроорганизмы, которые служат биокаталитическими центрами аккумуляции и кристаллизации многих элементов [Benzerara et al., 2011; Konhauser, Riding, 2012]. Происхождение и состав “лунного молока” остаются спорными из-за сложного минералогического состава, атипичной морфологии и размеров кристаллов, входящих в его состав [Canaveras, 2006; Bindschedler et al., 2012, 2014].

Принято считать, что большинство спелеотем в пещерах во всем мире представлены кальцитами с низким содержанием магния. Кальцит обладает низким диагенетическим потенциалом. Основная его форма  $\text{CaCO}_3$  довольно стабильна, поэтому большинство исследователей палеоклимата используют кальцитовые сталагмиты для обоснования температурного режима и количества выпавших осадков. Вторым наиболее распространенным карбонатным минералом натечных образований является арагонит, который может быть стабильным на протяжении многих тысяч лет в зависимости от местных условий. Так, при изменении условий на поверхности Земли арагонит может превращаться в кальцит. Чаще всего арагонит встречали в пещерах, среди доломитовых пород, особенно в районах теплого климата. Однако совсем недавно австрийские исследователи показали, что арагонит может встречаться в альпийских пещерах при низких температурах [Spötl et al., 2016].

На специфику вторичного осаждения кальцитов существенное влияние оказывает элементный состав капельной воды. Например, в присутствии Mg, Sr и Ba изменяются параметры осаждения  $\text{CaCO}_3$ .

Кроме того при повышении температуры воздуха, активизации биогеохимических процессов в поверхностных отложениях может увеличиваться количество выделяемого  $\text{CO}_2$  и наблюдаться повторное растворение карбонатов и, как следствие, изменение химического состава капельной воды [Wassenburg et al., 2012]. Процессы, влияющие на соотношение Mg/Ca в капельной воде, включают время взаимодействия карстовых вод с породами, несогласованное растворение доломита и селективное выщелачивание Mg по отношению к Ca [Fairchild et al., 2000]. Вторичное осаждение кальцита происходит, когда вода взаимодействует с газовой фазой с более низким парциальным давлением  $\text{CO}_2$ . В пределах карстового водоносного горизонта пространство, занимаемое газом, увеличивается в более засушливых условиях. При изменении климата лимитирующее значение приобретает соотношение Mg/Ca, влияющее на динамический процесс взаимных переходов кальцит–аргонит–кальцит [Wong et al., 2011; Wassenburg et al., 2012]. Многие исследователи считают, что древние арагонитовые спелеотемы следует тщательно изучать в сравнении с современными кальцитами, чтобы более точно интерпретировать экологические и климатические изменения в геологические периоды Земли.

Важно подчеркнуть, что исследование особенностей формирования спелеотем в форме “лунного молока” представляет интерес не только для выявления и понимания механизмов биоминерализации, которые могут иметь применение в промышленности, а также потому, что эти биогенные минералы потенциально могут быть сохранены в геологической среде в течение миллиардов лет, становясь полезными биосигналами (биомаркерами) для поиска ранней жизни на Земле и на других планетах [Tisato et al., 2015].

Цель настоящего исследования состояла в определении особенностей элементного состава грунтовых вод (капельной, трещинной), воды из гидрологической системы внутреннего водотока – р. Сагды-Селанка и из наноструктур натечного образования “лунное молоко” в карстовой пещере Процальная (Хабаровский край).

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сихотэ-Алинская гидрогеологическая складчатая область характеризуется развитием трещинных вод с достаточно высокой скоростью водообмена и, как правило, невысокой минерализацией [Гресов и др., 2009]. Карстовые воды Дальнего Востока по химическому составу относятся преимущественно к гидрокарбонатно-кальциевым, реже – хлоридно-гидрокарбонатно-кальциевым со средней степенью минерализации. Гидрокарбонатные воды находятся преимущественно в зоне активного водообмена [Багринцева, 1999]. В районе массива пещеры Про-

щальная наблюдается медленное движение карстовых вод в сторону дрены (дебит до 10 л/с) [Берсенев, 1989].

Пещера Прощальная – ландшафтный памятник природы краевого значения, находится на юге Хабаровского края, в районе имени Лазо (300 км от Хабаровска), в центральной части горной системы Сихотэ-Алинь (Хорская карстовая подзона), в бассейне р. Кафэн. Вход расположен на правом склоне долины р. Сагды-Селанка на высоте 50 м от его подножия [Берсенев, 1989]. Пещера расположена в 50 км от пос. Солонцовый, ближайшая гидрометеорологическая станция находится в с. Гвасюги (рис. 1).

Низкогорный рельеф бассейна р. Сагды-Селанка сильно расчленен эрозионно-денудационными процессами. Здесь широко распространены палеозойские породы, состоящие из песчаников, алевролитов, кремнистых пород и органогенных известняков [Петров и др., 2000]. В долине среднего и нижнего течения реки, в ее правом крутом борту, сложенном мраморированными известняками, широко развиты карстовые процессы [Махинов, 2016].

Пещера Прощальная относится к коррозионному, коррозионно-эрозионному типу формирования, она заложена в известняках предположительно в позднекайнозойское время в условиях более теплого климата. Пещера представляет собой трехмерный лабиринт, состоящий из крупных (длиной до 120 м) залов, ходов, галерей и колодцев. Общая протяженность ходов около 6 км. На входе в пещеру имеется озеро, на дне которого под слоем воды

залегают лед, не тающий в течение всего года. В целом пещера вытянута в северо-восточном направлении и имеет три явно выраженных яруса, которые, в свою очередь, состоят из 6–8 этажей. Верхний ярус находится в обвальной стадии развития с большим количеством обвальных отложений. Средний ярус – место широкого распространения натечных образований. Нижний ярус частично обводнен. В паводок многие ходы подтапливаются или полностью затапливаются. Значительную моделирующую роль в пещере играют конденсационные и инфильтрационные воды [Берсенев, 1989].

Пробы грунтовых вод, воды из внутреннего водотока и натечного образования “лунное молоко” (ЛМ) из пещеры Прощальная и р. Сагды-Селанка были отобраны в мае 2015–2017 гг. и ноябре 2015 г. в ходе экспедиций СЭТК “Оникс ДВГУПС” под руководством В.О. Шадрина общепринятыми в гидрохимии методами. Температура воздуха в пещере на момент отбора проб составляла 1–4°C.

Внутренний водок в пещере Прощальная служил индикатором активности инфильтрации грунтовых и поверхностных вод, а водоток р. Сагды-Селанка использовался для общей характеристики гидрометеорологической обстановки на территории местонахождения пещеры в период отбора проб.

Определение элементного состава в природных водах и натечном образовании “лунное молоко” проводили в Хабаровском инновационно-аналитическом центре коллективного пользования ИТиГ ДВО РАН методом Total Quant на ICP-MS фирмы PerkinElmer (США) в соответствии со стандартными методиками. Микроструктура натечного образования была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (EVO-40HV, CarlZeiss, Германия) в режиме вторичных электронов с напылением платины. Для определения их элементного состава использовали кремний-дрейфовый рентгеновский детектор X-MAX 80 мм<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По гидрометеорологическим данным, в районе исследования в мае среднее количество выпавших осадков составило в 2015 г. – 105 мм, в 2016 г. – 136 мм и в 2017 г. – 48 мм. Известно, что часть стока р. Сагды-Селанка у подножья пещеры Прощальная теряется под землей [Махинов и др., 2016]; сезонные наблюдения, подтвержденные химическим анализом, показали, что направление водотока может изменяться, в зависимости от уровня поверхностных вод. За время циркуляции воды в пещере внутренний водоток обогащается ионами кальция и в зависимости от сезона оказывает влияние на химический состав поверхностных вод р. Сагды-Селанка.

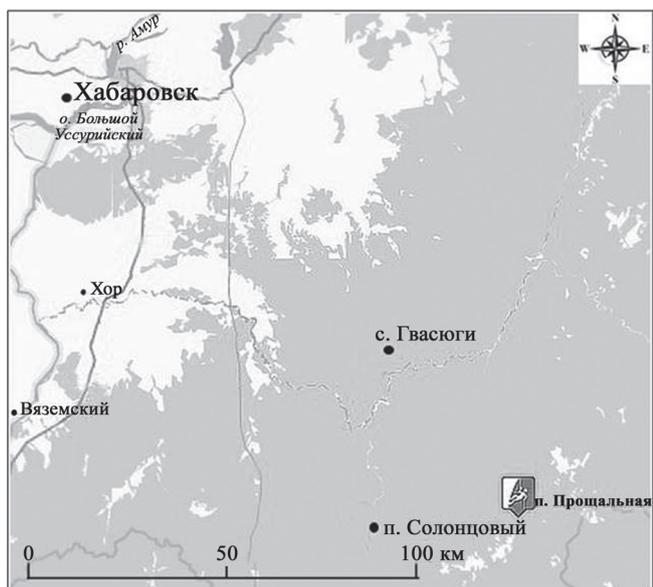


Рис. 1. Карта-схема расположения пещеры Прощальная.

Fig. 1. Map of location of cave Proshchal'naya.

Например, в осенний период 2015 г. было установлено, что содержание индикаторного элемента кальция в воде р. Сагды-Селанка было выше, чем весной. Это может быть связано с весенним разбавлением поверхностного водотока во время снеготаяния, а в период межени – с выносом воды с повышенным содержанием кальция из внутреннего водотока пещеры в реку.

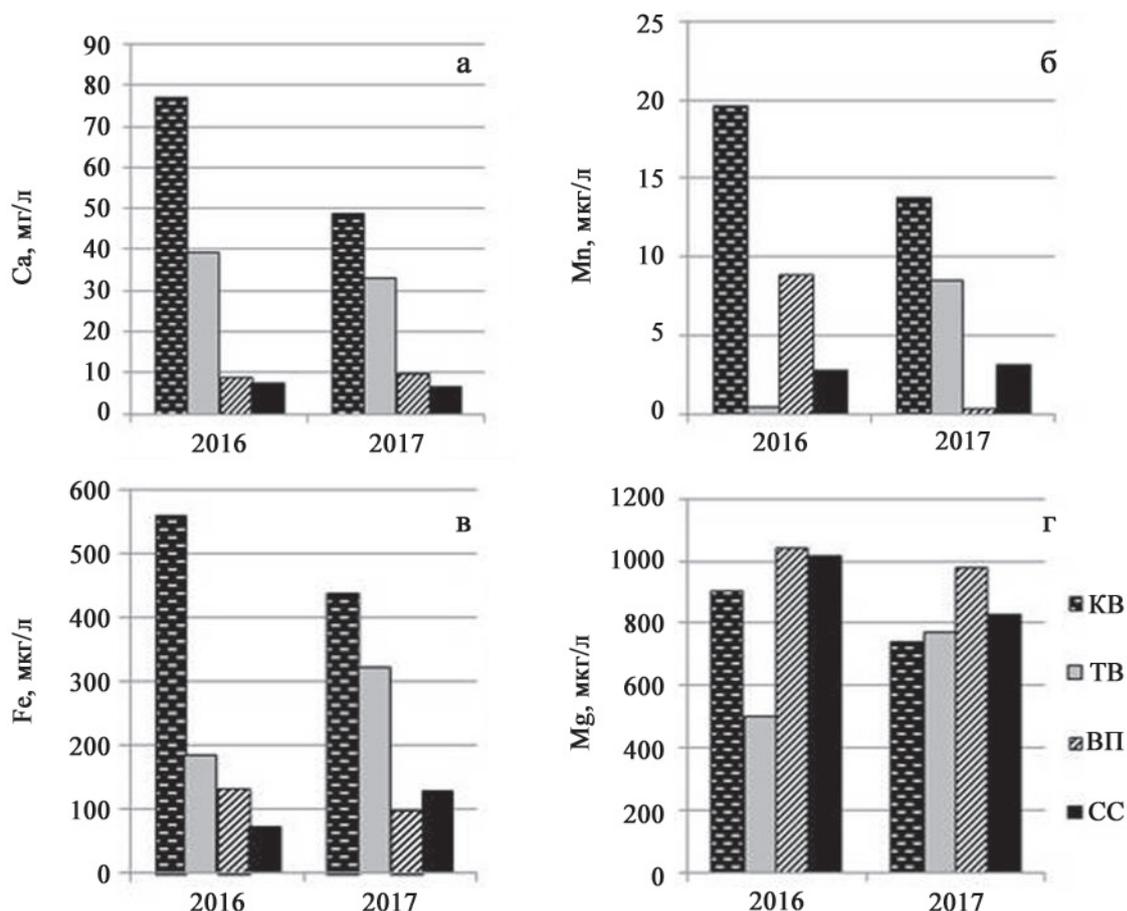
### Элементный состав грунтовых вод

Проведенные исследования показали, что содержание Са в капельной и трещиноватой водах зависело от поступления талых вод и количества дождевых осадков. Так, его максимальное количество отметили в мае 2016 г. (рис. 2а), когда количество выпавших осадков было фактически в 3 раза больше, чем в 2017 г. Высокое содержание кальция связано с процессами растворения кальцийсо-

держающих пород при взаимодействии с природными водами, особенно при увеличении их кислотности и присутствии органических веществ.

Ранее нами было показано, что при избытке карбоната кальция и в присутствии примесей азотсодержащих органических веществ *in vitro* процесс растворения кристаллов  $\text{CaCO}_3$  ускорялся. Определющую роль играли присутствующие в воде микроорганизмы, способные синтезировать полимерный матрикс. В результате обильного бактериального слизеобразования формировались биопленки, синтезирующие органические кислоты, которые способствовали растворению карбонатов кальция [Кондратьева, Полевская, 2017].

Содержание Mn в отобранных образцах воды изменялось более существенно в зависимости от их генезиса. В капельной воде его содержание было максимальным в мае 2016 г. и отражало интенсивность выпавших осадков, соответствуя тренду



**Рис. 2.** Содержание кальция (а), марганца (б), железа (в) и магния (г) в природных водах различного генезиса в весенний период 2016 и 2017 гг.

KB – капельная вода, ТВ – трещинная вода, ВП – водоток в пещере Прошчалная, СС – вода из р. Сагды-Селанка.

**Fig. 2.** Content of calcium (а), manganese (б), iron (в) and magnesium (г) in natural waters of different genesis in the spring period 2016 and 2017.

KB – drip water, ТВ – water of fracturing, ВП – watercourse in the Proshchal'naya cave, СС – water from the Sagdy-Selanka River.

кальция за период наблюдений (рис. 2б). В ноябре концентрация марганца была значительно ниже. В трещинной воде, наоборот, максимальный уровень Mn отметили в осенний период, а минимальный – в весенний. В р. Сагды-Селанка содержание марганца оставалось довольно стабильным и характерным для поверхностных вод региона.

В течение двух лет была установлена асинхронность в содержании марганца в трещинной воде и внутреннем водотоке. При обильных осадках в 2016 г. концентрация марганца в трещинной воде была ниже, чем в водотоке. В 2017 г., наоборот, во внутреннем водотоке зафиксировано значительно большее содержание металла, чем в трещинной воде. Это может быть связано со скоростью течения воды в каналах разного генезиса, что отражается на интенсивности протекающих реакций в зоне взаимодействия “вода–порода”. В карбонатных породах марганец находится в более устойчивой форме. Такое состояние является термодинамически наиболее равновесным, и поэтому извлечь из него марганец гораздо труднее [Крайнов и др., 2012]. Для перехода марганца из состояния равновесия необходимо снижение уровня pH среды в результате реакций в системе “вода–порода”

Как видно из рис. 2б, в, концентрации железа и марганца в капельной воде достаточно тесно связаны с сезонными выпадениями осадков, вынос элементов с территории водосбора происходит значительно интенсивнее при увеличении их количества. Обогащение природных вод железом идет как вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов и пород, так и в результате обменных реакций в поровых растворах глинистых пород [Кулаков и др., 2010].

В подземных водах железо может находиться в растворенной и коллоидной формах [Крайнов и др., 2012]. Известно, что из неупорядоченной коллоидной фазы микроорганизмы способны формировать минералы. Первоначально образуется низко кристаллизованный ферригидрит, который в дальнейшем трансформируется в кристаллический оксид железа – магнетит, который является предшественником природного и синтезированного гетита [Yang et al., 2006].

Известно, что содержание магния в подземных водах зависит от степени доломитизации карбонатных пород [Абдрахманов, Попов, 2010]. Существуют разные точки зрения относительно появления доломита: одни исследователи считают вторичный пещерный доломит результатом изменений других карбонатных минералов (гидромагнезита, гунгита или арагонита), другие предполагают его прямое осаждение из подземных вод с высоким содержанием магния [Hill, Forti, 2007]. В пещере Прощальная в весенний период ионы Mg присутствовали во всех водах разного генезиса (рис. 2г). Причем при низком количестве осадков

в 2017 г. его содержание в трещинной воде увеличивалось, а капельной уменьшалось. Максимальное содержание магния было установлено в 2016 г. в проточных водах (внутренний водоток пещеры и р. Сагды-Селанка).

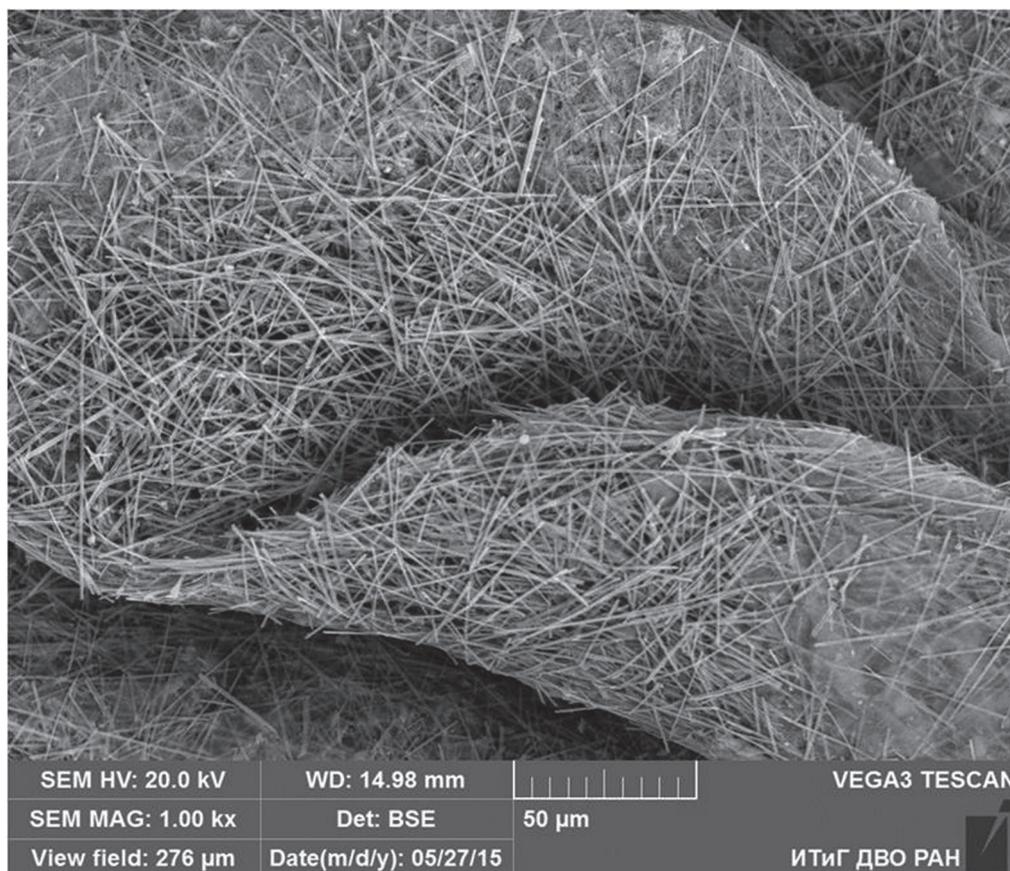
Капельная вода является важным источником информации о динамике температуры в пещерах, характере их охлаждения, вентиляции и скорости поступления природных вод извне. Соотношение между температурой воздуха и температурой капельной воды имеет большое значение для реконструкции палеоклимата. Наблюдения за капельной водой позволяют прогнозировать краткосрочные гидрологические события, скорость осаждения карбонатов в спелеотемах и анализировать динамику карстовых процессов [Cuthbert et al., 2014; Smith et al., 2015]. Если считать, что в формировании спелеотемы “лунное молоко” основная доля приходится на кальций, тогда именно капельная вода в период обильных осадков вносила существенный вклад в его поступление и осаждение.

#### Элементный состав спелеотемы “лунное молоко”

В формировании микроструктур натечных образований большое значение имеет качественный состав поступающих поверхностных и подземных вод, который зависит от климатических и сезонных условий. Например, в пещерах Италии в спелеотеме “лунное молоко” кроме кальция были определены органические углерод и азот, а также алюминий, кремний и железо [Summers et al., 2013]. Однако их генезис не обсуждается, хотя авторы считают, что элементный состав в значительной степени определяется поступающей водой. В пещерах Красноярского края (Большая Орешная, Геологов-2) в составе натечного образования “лунное молоко” были определены карбонаты. В качестве обоснования был использован тот факт, что сезонный цикл влажности воздуха в пещере – “увлажнение–просыхание” – приводит к растворению поверхности коренной породы с немедленной рекристаллизацией карбоната в иную кристаллическую форму [Мазина, Семиколенных, 2010].

Основываясь на предыдущих исследованиях, проведенных в пещере Снежная (Абхазия) [Konratyeva et al., 2016; Кондратьева, Полевская, 2017], была выдвинута гипотеза о том, что элементный состав “лунного молока”, формирующегося в пещере Прощальная, должен определяться составом грунтовых вод, содержащих ионы кальция, магния, железа и марганца.

Анализ электронных изображений образца “лунного молока” из пещеры Прощальная показал, что его микроструктура была представлена игольчато-трубчатыми кристаллами, образующими рыхлую пространственную сеть (рис. 3).



**Рис. 3.** СЭМ изображение общего вида массы “лунного молока” из пещеры Прошальная.

Увел. 1 тыс. раз.

**Fig. 3.** SEM image of the mass of “moon milk” from the Proshchal'naya cave.

An increase of 1 thousand times.

При электронном сканировании наноструктур, входящих в состав “лунного молока” пещеры Прошальная, были выявлены различные морфологически микроструктуры, отличающиеся своим элементным составом. Обнаруженные трубчатые структуры (рис. 4) имеют довольно богатый химический состав. Кроме основных элементов, характеризующих их карбонатный генезис (С, О, Са), в них стабильно присутствуют Al, Si и Fe, изредка встречается Mn. Только в одном из локусов содержатся микропримеси магния и серы.

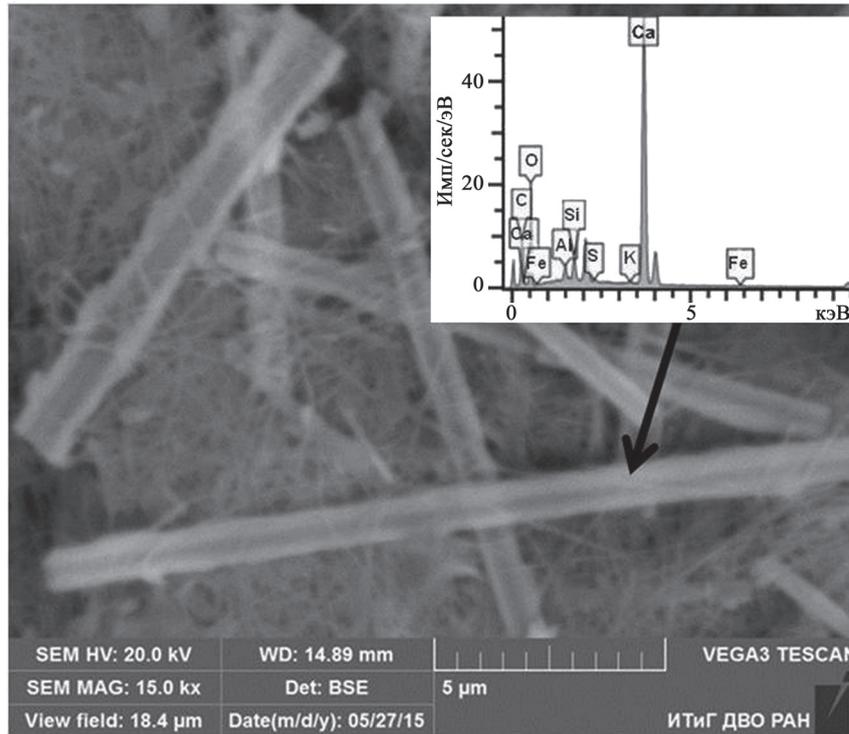
Локальная аккумуляция нерастворимых форм железа в природных системах может свидетельствовать о микробиологической активности [Потехина, 2006]. Гидроксиды Fe часто называют биогенными, они создают высокорекционную поверхность, ответственную за вторичное отложение широкого спектра других микроэлементов [Fru et al., 2012].

Алюминий и кремний в виде  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве примесей могут содержаться в доломите  $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ , который часто представлен в ви-

де включений в кальците. Доломит, как пещерный минерал, распространен менее широко, чем кальцит или арагонит, но был определен во многих пещерах мира обычно как составная часть тонкозернистых отложений, в том числе в “лунном молоке” [Hill, Forti, 2007].

С использованием сканирующей электронной микроскопии в образцах триасовых, протерозойских и архейских доломитов обнаружены наносферойды, которые придают современным доломитам гранулированную структуру. Доказано, что зарождение наноглобул происходит в тесной связи с поверхностью бактериальных клеток. Эти микроструктуры могут быть сохранены в геологических записях и выступать в качестве микробиологических индикаторов древних доломитов, а также других карбонатных минералов [Aloisi et al., 2006; Sánchez-Román et al., 2008].

Обнаруженные окаменелые бактерии в некоторых древних кристаллах доломита свидетельствуют о том, что его осаждение может начаться с накопления равных количеств  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  во внешних



**Рис. 4.** СЭМ изображение трубчатых микроструктур “лунного молока” и их элементный состав.  
Увел. 15 тыс. раз.

**Fig. 4.** SEM image of tubular structures of “moon milk” and their chemical composition.  
An increase of 15 thousand times.

бактериальных клеточных оболочках и/или в органической матрице полимеров. Причем такие процессы с участием экзополимерного матрикса могут происходить как в аэробных, так и анаэробных условиях [Bontognali et al., 2008].

Ранее в результате сканирующей электронной микроскопии “лунного молока” из пещеры Снежная (Абхазия) нами было установлено, что элементный состав определяется микроструктурами, в которых происходит концентрирование отдельных элементов. Так, в нем были обнаружены микроструктуры в виде пластинок с высоким содержанием Mg (около 22 мас. %), кубические кристаллы с высоким содержанием Fe. Доля Ca в этих микроструктурах была невысокой [Kondratyeva et al., 2016]. В Бельгии в одной из пещер (Collembola) структура “лунного молока” характеризовалась наличием обильных, случайно ориентированных, по терминологии авторов, монокристаллических стержней и поликристаллических волокон кальцита [Maciejewska et al., 2015, 2017].

Нами было обнаружено высокое сходство электронных изображений между трубчатыми структурами, погруженными в сетчатый матрикс (см. рис. 4) в “лунном молоке” из пещеры Прощальная и микроструктурами, называемыми в литературе

разными терминами: “кальцитовые нановолокна” (*calcitic nanofibres*), игольчатые волокна кальцита (*needle fibre calcite*), трубчатые и нитевидные структуры (*tubular- and filament-like structure*).

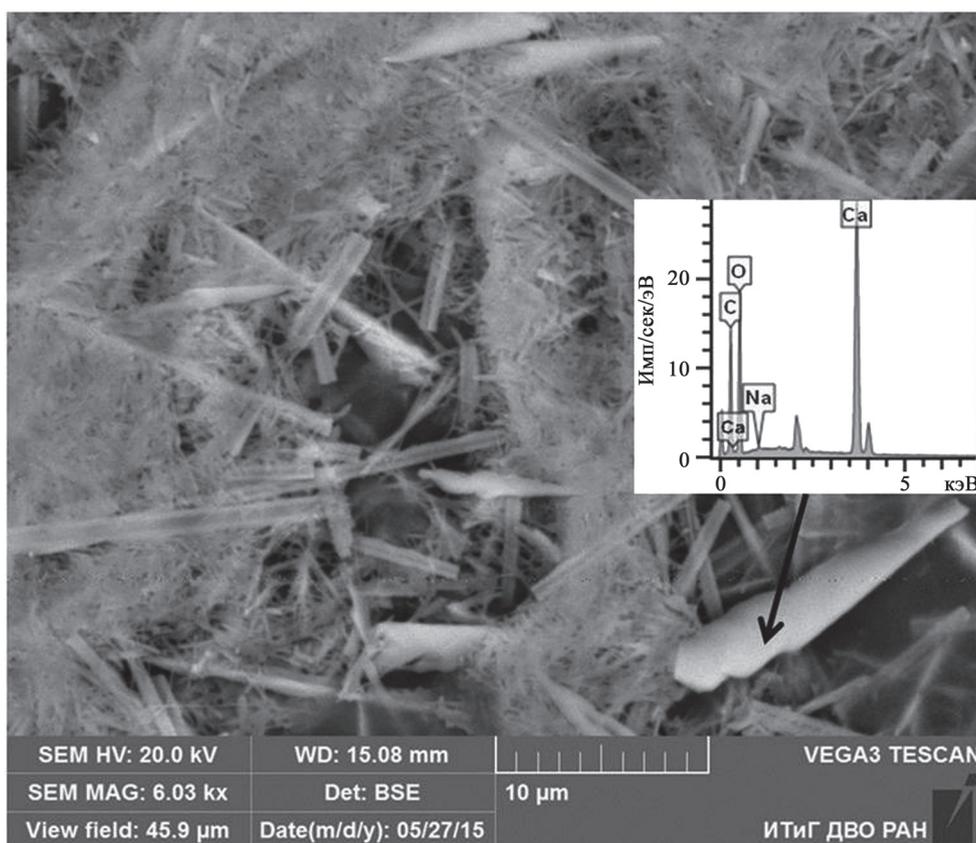
Следует отметить, что так называемые кальцитовые нановолокна, которые повсеместно распространены при взаимодействии воды с карбонатными породами, считают вторичными карбонатами. Их генезис до сих пор остается спорным, предполагают разные механизмы образования нановолокон. Так в результате физико-химических процессов могла происходить минерализация палочковидных бактерий или осаждение кристаллов кальцита на органических матрицах, а также кальцинирование мицелия грибов или актинобактерий [Bindschedler et al., 2014; Maciejewska et al., 2017]. Типичным вторичным кальцитом также считают игольчатые волокна кальцита (*needle fiber calcite*) [Cailleau et al., 2009]. Однако проведенный изотопный анализ показал различие в строении нановолокон, что внесло еще больше путаницы в понимание их происхождения. Поэтому разграничение природы разных ультраструктурных кальцитов имеет большое значение для понимания процессов, с которым они могут быть связаны [Dupraz et al., 2009]. Некоторые специалисты считают, что присутствие нановолокон

на или игольчатых волокон кальцита во вторичных отложениях  $\text{CaCO}_3$  можно использовать для характеристики палеоклимата и оценки экологической обстановки [Shankar, Achyuthan, 2007]. Их соотношение может свидетельствовать о чередовании засушливых и полусушливых климатических условий, хотя обе эти формы кальцитов могут встречаться и при влажном климате [Bindschedler et al., 2012].

Известны случаи, когда среди кристаллов древних кальцитов обнаруживают игольчатые структуры арагонита. Предполагают, что в зависимости от условий внешней среды может происходить последовательное осаждение кальцит–арAGONIT–кальцит. Образование арагонита в спелеотемах связано с высоким отношением  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в капельной воде, так как известно, что  $\text{Mg}$  является ингибитором роста кальцита. Лабораторные эксперименты по осаждению арагонитов позволили выявить более сложный набор контролирующих факторов. Оказалось,

что осаждение арагонита было обусловлено снижением количества осадков. Поэтому арагонит осаждается в доломитовых пещерах при увеличении соотношения  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в капельной воде, тогда как при снижении количества осадков происходит осаждение кальцита в известковых пещерах [Wassenburg et al., 2012]. Причем форма образуемых кристаллов существенным образом зависела от присутствия примесей отдельных элементов ( $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Th}$ ). Похожие игольчатые структуры под названием “nanofibres” (нановолокна) были обнаружены среди ризосферы и отнесены также к вторичным кальцитам. Недавно были проведены сложные экспериментальные исследования, направленные на доказательство того, что рассматриваемые наноструктуры могут иметь отношение к трансформированному мицелию грибов [Bindschedler et al., 2014].

Впервые в массе “лунного молока” в пещере Прошчалная нами обнаружены булавовидные наноструктуры (рис. 5). По сравнению с трубчатыми



**Рис. 5.** СЭМ изображение и элементный состав булавовидных структур, окруженных мицелиальной массой в натечном образовании “лунное молоко” в пещере Прошчалная.

Увел. 6 тыс. раз.

**Fig. 5.** SEM image and chemical composition of mace structures, surrounded by a filamentous mass in the sarcophagus “moon milk” in the Proshchal’naya cave.

An increase of 6 thousand times.

**Таблица 1.** Элементный состав наноструктур “лунного молока” в пещере Прощальная

**Table 1.** Element composition of nanostructures from “moon milk” of cave Proshchal'naya

Элемент	Атомный вес, %		
	Трубчатые наноструктуры	Булавовидные наноструктуры	Мицелиальные формы
C	18–20	20–24	20–23
O	58–60	62–68	62–66
Ca	15–20	6–13	10–15
Na	Н. о.	0.15–0.5	0.5–1.32
Fe	0.18–0.26	Н. о.	Н. о.
Mn	0.10–0.11	Н. о.	Н. о.
Si	0.7–1.04	Н. о.	0.08–0.19
Al	0.53–0.73	Н. о.	Н. о.
Mg	Н. о.	Н. о.	Н. о.
S	0.05–0.07	Н. о.	0.26–0.75

Примечание. Н. о. – элемент не обнаружен.

Note. Н. о. – element not found.

структурами они существенно обеднены по составу (табл. 1). Доминирующим компонентом в булавовидных наноструктурах выступает кальций, хотя его доля значительно ниже, чем в трубчатых структурах. Из всех обследованных микроструктур, входящих в состав “лунного молока” только в этих булавовидных образованиях отмечена повышенная доля натрия, изредка встречаются примеси серы.

Стоит также подчеркнуть, что в обнаруженных нами нанотрубках и булавовидных наноструктурах микропримеси магния встречались крайне редко. На этом основании можно предположить, что в период формирования массы “лунного молока” на фоне снижения количества осадков происходило в основном осаждение кальцитов, не содержащих магний, несмотря на его присутствие в грунтовых водах.

На скорость и стадии образования массы “лунного молока” может влиять формирование биопленок в поровом пространстве водоносного горизонта. Ранее нами было показано, что “цементация” порового пространства может происходить за счет переотложения различных элементов (кальция, магния, железа) на поверхности бактериальных клеток и в продуцируемом ими экзогенном полимерном матриксе [Кондратьева, Литвиненко, 2014]. Изменение физико-химических условий в поровом пространстве, поступление органических веществ с инфильтрующимися водами могут регулировать переотложение ионов кальция на горных породах. Как следствие может происходить кальцинирование порового пространства, прекращение инфильтрации природных вод (трещиноватой и капельной) и прекращение нарастания массы “лунного молока”.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В районе пещеры Прощальная происходит постоянное взаимодействие подземных и поверхностных вод. Основными факторами формирования элементного состава карстовых вод разного генезиса являются климатические условия и биогеохимические процессы, происходящие в зоне взаимодействия воды с породами. Показателем активной фильтрации поверхностных и подземных вод в пещерах является формирование натечного образования “лунное молоко”. Прекращение развития массы “лунного молока”, изменение его текстуры и переход в твердые вторичные минералы можно использовать в качестве показателя нарушения водного дренажа, который в пещерах в значительной степени зависит от сезонных гидрометеорологических условий и многолетних изменений климата.

Биогенез полимерного матрикса выступает мощным биогеохимическим фактором сорбции различных элементов в массе “лунного молока”. Формирование сложных микробных консорциумов, состоящих из различных физиологических групп микроорганизмов, продуцирование ими высокомолекулярных экзополимеров объясняет механизмы сорбции различных элементов в натечных образованиях.

Исходя из проведенных исследований, можно предположить, что формирование натечного образования “лунное молоко” в пещере Прощальная в значительной степени зависит от соотношения всех элементов, которые могут поступать с капельной и трещинной водой. Обнаруженные в его составе специфические кальцийсодержащие микроструктуры (трубчатые, булавовидные и мицелиальные) также могут отражать сложные динамические биогеохимические процессы, происходящие в настоящее время под влиянием гидрологических и климатических факторов. Они определяют объемы поступления грунтовых вод, длительность их взаимодействия с горными породами и структуру микробных комплексов, участвующих в формировании натечного образования “лунное молоко” и отвечающих за его микроструктуру и элементный состав.

В настоящее время продолжается дискуссия о происхождении вторичных кальцитов, встречающихся в осадочных породах. Среди гипотез, предложенных для обоснования происхождения кальцитовых наноструктур, обсуждаются: а) чисто физико-химические процессы; б) минерализация палочковидных бактерий, кальцинирование мицелия грибов и актиномицетов; в) участие органической матрицы в качестве усилителя зарождения и/или модификатора роста кристаллов.

Однако можно предположить, что все эти процессы, назовем их биогеохимическими, могут протекать одновременно или, в крайнем случае, по-

следовательно с учетом важной роли микроорганизмов-продуцентов полимерных субстанций. Известно, что они способны играть роль первопоселенцев на скальных породах и центров кристаллизации биоминералов. Более того, необходимо принять во внимание целый ряд публикаций, связывающих происхождение кальцитовых “нановолокон” с учетом данных сравнительного анализа их морфологии и размеров с условными “нанобактериями”, которые были обнаружены в геологических образцах плейстоцена и голоцена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. (2010) Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. Уфа: АН РБ, Гилем, 420 с.
- Багринцева К.И. (1999) Условия формирования и свойства карбонатных коллекторов нефти и газа. М.: РГГУ (II), 285 с.
- Берсенёв Ю.И. (1989) Карст Дальнего Востока. М.: Наука, 172 с.
- Дублянский В.Н., Дублянская Г.Н. (2004) Карстоведение. Ч. I. Общее карстоведение. Пермь: Пермский гос. университет, 306 с.
- Гресов А.И., Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Шакиров Р.Б. (2009) Метанодоступность и перспективы освоения ресурсов метана угольных пластов бассейнов юга Дальнего Востока. *Тихоокеан. геология*, **28**(2), 103-116.
- Жабинская Т.Б. (2003) Формирование химического состава подземных вод Воронцовского карстового массива (Западный Кавказ). *Записки горного института*, **155**(2), 27-29.
- Кадебская О.И. (2016) Процессы современного минералообразования в карбонатных пещерах Урала, связанные с различными микроклиматическими обстановками. *Географ. вестник*, **1**(36), 5-17.
- Кондратьева Л.М., Литвиненко З.Н. (2014) Формирование биопленок микробными комплексами подземных вод *in vitro*. *Биотехнология*, **3**, 73-82.
- Кондратьева Л.М., Полевская О.С. (2017) Микроорганизмы и образование спелеотемы “лунное молоко” в карстовых пещерах. *Биосфера*, **9**(2), 152-165.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с.
- Кулаков В.В., Кондратьева Л.М., Голубева Е.М. (2010) Геологические и биогеохимические условия формирования повышенного содержания железа и марганца в воде р. Амур. *Тихоокеан. геология*, **29**(6), 66-76.
- Мазина С.Е., Семиколенных А.А. (2010) Различные формы лунного молока пещер России в свете проблемы генезиса. Пермь. *Пещеры*. Вып. 33, 34-44.
- Максимович Н.Г., Бельтюкова Н.В. (1981) Вторичные минералы карбонатных карстовых пещер. Пермь. *Пещеры*. Вып. 18, 59-70.
- Махинов А.Н., Крюкова М.В., Махинова А.Ф. (2015) Роль карстовых явлений в формировании долинного ландшафта реки Сагды-Селанка (центральный Сихотэ-Алинь). *Вестн. ДВО РАН*, (5), 86-93.
- Петров Е.С., Новороцкий П.В., Леншин В.Т. (2000) Климат Хабаровского края и Еврейской автономной области. Владивосток: Дальнаука, 173 с.
- Потехина Ж.С. (2006) Метаболизм Fe(III) восстанавливающих бактерий. Тольятти: ИЭВБ РАН, 225 с.
- Шварцев С.Л. (2010) Внутренняя эволюция геологической системы вода–порода. *Вестник РАН*, (3), 242-251.
- Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А. (2007) Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 389 с.
- Aloisi G., Gloter A., Krüger M., Wallmann K., Guyot F., Zuddas P. (2006) Nucleation of calcium carbonate on bacterial nanoglobules. *Geology*, **34**, 1017-1020.
- Benzerara K., Miot J., Morin G., Ona-Nguema G., Skouripant F., Ferard C. (2011) Significance, mechanisms and environmental implications of microbial Biomineralization. *C. R. Geosci.*, **343**(2-3), 160-167.
- Bindschedler S., Cailleau G., Braissant O., Millièrre L., Job D., Verrecchia E.P. (2014) Unravelling the enigmatic origin of calcitic nanofibres in soils and caves: purely physicochemical or biogenic processes? *Biogeosci.*, **11**, 2809-2825.
- Bindschedler S., Millièrre L., Cailleau G., Job D., Verrecchia E.P. (2012) An ultrastructural approach to analogies between fungal structures and needle fibre calcite. *Geomicrobiol. J.*, **29**, 301-313.
- Blyth A.J., Frisia S. (2008) Molecular evidence for bacterial mediation of calcite formation in cold highaltitude caves. *Geomicrobiol. J.*, **25**, 101-111.
- Bontognali T.R., Vasconcelos C., Warthmann R., Dupraz C., Bernasconi S.M., McKenzie J.A. (2008) Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment. *Geology*, **36**, 663-666.
- Cailleau G., Verrecchia E.P., Braissant O., Emmanuel L. (2009) The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentol.*, **56**, 1858-1875.
- Canaveras J.C., Cuezva S., Sanchez-Moral S., Lario J., Laiz L., Gonzalez J.M., Saiz-Jimenez C. (2006) On the origin of fiber calcite crystals in moonmilk deposits. *Naturwissenschaften*, **93**, 27-32.
- Cuthbert M.O., Rau G.C., Andersen M.S., Roshan H., Rutledge H., Marjo C.E., Markowska M., Jex C.N., Graham P.W., Mariethoz G., Acworth R.I., Baker A. (2014) Evaporative cooling of speleothem drip water. *Sci. Rep.*, **4**: 5162. doi: 10.1038/srep05162.
- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T. (2009) Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Sci. Rev.*, **96**, 141-162.
- Fairchild I.J., Borsato A., Tooth A.F., Frisia S., Hawkesworth C.J., Huang Y.M., McDermott F., Spiro B. (2000) Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chem. Geol.*, **166**, 255-269.
- Fru E.C., Piccinelli P., Fortin D. (2012) Insights into the Global Microbial Community Structure Associated with Iron Oxyhydroxide Minerals Deposited in the Aerobic Biogeosphere. *Geomicrobiol. J.*, **29**(7), 587-610.
- Hill C.A., Forti P. (2007) Cave mineralogy and the NSS: past, present, future. *J. Cave Karst Stud.*, **69**, 35-45.
- Konhauser K., Riding R. (2012) Bacterial Biomineralization. *Fundamentals of Geobiology*. (Eds H. Knoll, D.E. Can-

- field, K.O. Konhauser). John Wiley & Sons, Ltd., 105-130.
- Kondratyeva L.M., Polevskaya O.S., Litvinenko Z.N., Golubeva E.M., Konovalova N.S. (2016) Role of the Microbial Community in Formation of Speleothem (Moonmilk) in the Snezhnaya Carst Cave (Abkhaziya). *Microbiol.*, **85**(5), 629-637.
- Lacelle D., Lauriol B., Ian D. (2004) Seasonal isotopic imprint in moonmilk from Caverne de l'Ours (Quebec, Canada): implications for climatic reconstruction. *Canadian J. Earth Sci.*, **41**(12), 1411-1423.
- Liu H., Liu Z., Macpherson G.L., Yang R., Chen B., Sun H. (2015) Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects. *J. Hydrol.*, **522**, 407-417.
- Maciejewska M., Pessi I.S., Arguelles-Arias A., Noiralise P., Luis G., Ongena M., Barton H., Carnol M., Rigali S. (2015) *Streptomyces lunaelactis* sp. nov., a novel ferroverdin A-producing *Streptomyces* species isolated from a moonmilk speleothem. (Antonie van Leeuwenhoek). *J. Microbiol.*, **107**(2), 519-531.
- Maciejewska M., Adam D., Naomé A., Martinet L., Tenconi E., Całusińska M., Delfosse P., Hanikenne M., Baurain D., Compère P., Carnol M., Barton H.A., Rigali S. (2017) Assessment of the Potential Role of *Streptomyces* in Cave Moonmilk Formation. *Front. Microbiol.*, **8**, 1181-1199.
- Musgrove M., Banner J.L. (2004) Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, central Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **68**(5), 1007-1020.
- Richter D.K., Immenhauser A., Neuser R.D. (2008) Electron backscatter diffraction documents randomly orientated c-axes in moonmilk calcite fibres: evidence for biologically induced precipitation. *Sedimentol.*, **55**, 487-497.
- Sanchez-Moral S., Portillo M.C., Janices I., Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Cañaveras J.C., Gonzalez J.M. (2012) The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira. Cave. *Geomorphol.*, **139**(2), 285-292.
- Sánchez-Román M., Vasconcelos C., Schmid T., Ditrach M., McKenzie J.A., Zenobi R., Rivadeneyra M.A. (2008) Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: Implications for the geologic record. *Geology*, **36**(11), 879-882.
- Shankar N., Achyuthan H. (2007) Genesis of calcic and petrocalcic horizons from Coimbatore, Tamil Nadu: Micro-morphology and geochemical studies. *Quaternary International*, **175**, 140-154.
- Smith A.C., Wynn P.M., Barker P.A., Leng M.J. (2015) Drip water electrical conductivity as an indicator of cave ventilation at the event scale. *Sci. Total Environ.*, **1**(532), 517-527.
- Spötl C., Fohlmeister J., Cheng H., Boch R. (2016) Modern aragonite formation at near-freezing conditions in an alpine cave, Carnic Alps, Austria. *Chem. Geol.*, **435**, 60-70.
- Summers E.A., Paoletti M.G., Beggio M., Dorigo L., Pamió A., Gomiero T., Furlan C., Brilli M., Dreon A.L., Bertoni R., Squartini A. (2013) Comparative microbial community composition from secondary carbonate (moonmilk) deposits: implications for the Cansiliella servadeii cave hygropetric food web. *Int. J. Speleol.*, **42**(3), 181-192.
- Tisato N., Torriani S.F., Monteux S., Sauro F., De Waele J., Tavagna M.L., De Angeli I.M., Chailloux D., Renda M., Eglinton T.I., Bontognali T.R. (2015) Microbial mediation of complex subterranean mineral structures. *Sci. Rep.*, **5**:15525. doi: 10.1038/srep15525.
- Vesper D.J., Loop C.M., White W.B. (2001) Contaminant transport in karst aquifers. *Theoret. Appl. Karstol.*, (13-14), 101-111.
- Wassenburg J.A., Immenhauser A., Richter D.K., Jochum K.P., Fietzke J., Deininger M., Goos M., Scholz D., Sabaoui A. (2012) Climate and cave control on Pleistocene/Holocene calcite-to-aragonite transitions in speleothems from Morocco: Elemental and isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **92**, 23-47.
- Wong C.I., Banner J.L., Musgrove M. (2011) Seasonal drip water Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: implications for and modeling of speleothem paleoclimate records. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 3514-3529.
- Yang H., Lu R., Downs R.T., Costin G. (2006) Goethite,  $\alpha$ -FeO(OH), from single-crystal data. *Acta Crystallograph.*, **62**, 250-252.
- Zeng C., Liu Z., Zhao M., Yang R. (2016) Hydrologically-driven variations in the karst-related carbon sink fluxes: Insights from high-resolution monitoring of three karst catchments in Southwest China. *J. Hydrol.*, **533**, 74-90.
- Zhang F., Xu H., Konishi H., Shelobolina E.S., Roden E. (2012) Polysaccharide-catalyzed nucleation and growth of disordered dolomite: A potential precursor of sedimentary dolomite. *Amer. Miner.*, **97**(4), 556-567.

## REFERENCES

- Abdrakhmanov R.F., Popov V.G. (2010) *Geokhimiya i formirovanie podzemnykh vod Yuzhnogo Urala* [Geochemistry and formation of groundwater in the South Urals]. (Ed. V.N. Puchkov). Ufa, AN RB, Gilem Publ., 420 p. (In Russian)
- Aloisi G., Gloter A., Krüger M., Wallmann K., Guyot F., Zuddas P. (2006) Nucleation of calcium carbonate on bacterial nanoglobules. *Geology*, **34**, 1017-1020.
- Bagrintseva K.I. (1999) *Usloviya formirovaniya i svoystva karbonatnykh kollektorov nefii i gaza* [Conditions of formation and properties of carbonate reservoirs of oil and gas]. Moscow, RGGU. Publ. (II), 285 p. (In Russian)
- Benzerara K., Miot J., Morin G., Ona-Nguema G., Skouri-Panet F., Ferard C. (2011) Significance, mechanisms and environmental implications of microbial Biomineralization. *C. R. Geosci.*, **343**(2-3), 160-167.
- Bersenev Yu.I. (1989) *Karst Dal'nego Vostoka* [Karst of the Far East]. Moscow, Nauka Publ., 172 p. (In Russian)
- Bindschedler S., Cailleau G., Braissant O., Millière L., Job D., Verrecchia E.P. (2014) Unravelling the enigmatic origin of calcitic nanofibres in soils and caves: purely physicochemical or biogenic processes? *Biogeosci.*, **11**, 2809-2825.
- Bindschedler S., Millière L., Cailleau G., Job D., Verrecchia E.P. (2012) An ultrastructural approach to analogies between fungal structures and needle fibre calcite. *Geomicrobiol. J.*, **29**, 301-313.
- Blyth A.J., Frisia S. (2008) Molecular evidence for bacterial mediation of calcite formation in cold highaltitude caves. *Geomicrobiol. J.*, **25**, 101-111.

- Bontognali T.R., Vasconcelos C., Warthmann R., Dupraz C., Bernasconi S.M., McKenzie J.A. (2008) Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment. *Geology*, **36**, 663-666.
- Cailleau G., Verrecchia E.P., Braissant O., Emmanuel L. (2009) The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentol.*, **56**, 1858-1875.
- Canaveras J.C., Cuezva S., Sanchez-Moral S., Lario J., Laiz L., Gonzalez J.M., Saiz-Jimenez C. (2006) On the origin of fiber calcite crystals in moonmilk deposits. *Naturwissenschaften*, **93**, 27-32.
- Cuthbert M.O., Rau G.C., Andersen M.S., Roshan H., Rutledge H., Marjo C.E., Markowska M., Jex C.N., Graham P.W., Mariethoz G., Acworth R.I., Baker A. (2014) Evaporative cooling of speleothem drip water. *Sci. Rep.*, 4:5162. doi: 10.1038/srep05162.
- Dublyanskii V.N., Dublinskaya G.N. (2004) *Karstovedenie. Ch. I* [Karstology. Pt I]. Perm, Perm. Stat. Univ. Publ., 306 p. (In Russian)
- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T. (2009) Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Sci. Rev.*, **96**, 141-162.
- Fairchild I.J., Borsato A., Tooth A.F., Frisia S., Hawkesworth C.J., Huang Y.M., McDermott F., Spiro B. (2000) Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chem. Geol.*, **166**, 255-269.
- Fru E.C., Piccinelli P., Fortin D. (2012) Insights into the Global Microbial Community Structure Associated with Iron Oxyhydroxide Minerals Deposited in the Aerobic Biogeosphere. *Geomicrobiol. J.*, **29**(7), 587-610.
- Gresov A.I., Obzhirov A.I., Korovitskaya Ye.V., Shakhov R.B. (2009) Methane-bearing and prospects of methane resources development from coal layers in the south of Far East basins. *Tikhookean. Geol.*, **28**(2), 103-116. (In Russian)
- Hill C.A., Forti P. (2007) Cave mineralogy and the NSS: past, present, future. *J. Cave Karst Stud.*, **69**, 35-45.
- Kadebskaya O.I. (2016) Processes of modern mineral formation in the carbonate caves of the Urals, associated with various microclimatic conditions. *Geogr. Vestn.*, **1**(36), 5-17. (In Russian).
- Kondrat'yeva L.M., Litvinenko Z.N. (2014) Formation of biofilms by microbial complexes of groundwater in vitro. *Biotekhnol.*, (3), 73-82. (In Russian)
- Kondrat'yeva L.M., Polevskaya O.S. (2017) Microorganisms and the formation of speleothem "moonmilk" in karst caves. *Biosfera*, **9**(2), 152-165. (In Russian)
- Kondrat'yeva L.M., Polevskaya O.S., Litvinenko Z.N., Golubeva E.M., Konovalova N.S. (2016) Role of the Microbial Community in Formation of Speleothem (Moonmilk) in the Snezhnaya Carst Cave (Abkhaziya). *Microbiol.*, **85**(5), 629-637.
- Konhauser K., Riding R. (2012) Bacterial Biomineralization. *Fundamentals of Geobiology*. (Eds H. Knoll, D.E. Canfield, K.O. Konhauser). John Wiley & Sons, Ltd., 105-130.
- Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. (2012) *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, TsentrLitNefteGaz Publ., 672 p. (In Russian)
- Kulakov V.V., Kondrat'yeva L.M., Golubeva E.M. (2010) Geological and biogeochemical conditions for the formation of a high content of iron and manganese in the water of the Amur River. *Tikhookean. Geol.*, **29**(6), 66-76. (In Russian)
- Lacelle D., Lauriol B., Ian D. (2004) Seasonal isotopic imprint in moonmilk from Caverne de l'Ours (Quebec, Canada): implications for climatic reconstruction. *Can. J. Earth Sci.*, **41**(12), 1411-1423.
- Liu H., Liu Z., Macpherson G.L., Yang R., Chen B., Sun H. (2015) Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects. *J. Hydrol.*, **522**, 407-417.
- Maciejewska M., Adam D., Naômé A., Martinet L., Tenconi E., Cafusińska M., Delfosse P., Hanikenne M., Baurain D., Compère P., Carnol M., Barton H.A., Rigali S. (2017) Assessment of the Potential Role of Streptomyces in Cave Moonmilk Formation *Front. Microbiol.*, **8**, 1181-1199.
- Maciejewska M., Pessi I.S., Arguelles-Arias A., Noifalise P., Luis G., Ongena M., Barton H., Carnol M., Rigali S. (2015) Streptomyces lunaelactis sp. nov., a novel ferroweridin A-producing Streptomyces species isolated from a moonmilk speleothem. (Antonie van Leeuwenhoek). *J. Microbiol.*, **107**(2), 519-531.
- Makhinov A.N., Kryukova M.V., Makhinova A.F. (2016) The role of karst phenomena in the formation of the valley landscape of the Sagdi-Selanka River (central Sikhote-Alin). *Vestn. DVO RAN*, (5), 86-93. (In Russian)
- Maksimovich N.G., Bel'yukova N.V. (1981) Secondary minerals of carbonate karst caves. Perm. *Peshchery*. V. 18, 59-70. (In Russian)
- Mazina S., Semikolennykh A. (2010) Different forms of moonmilk of the caves of Russia in the light of the problem of genesis. Perm. *Peshchery*. V. 33, 34-44. (In Russian)
- Musgrove M., Banner J.L. (2004) Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, central Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **68**(5), 1007-1020.
- Petrov E.S., Novorotskii P.V., Lenshin V.T. (2000) *Klimat Khabarovskogo kraya i Evreyskoi avtonomnoi oblasti* [The climate of the Khabarovsk Territory and the Jewish Autonomous Region]. Vladivostok; Khabarovsk, Dal'nauka Publ., 173 p. (In Russian)
- Potekhina Zh.S. (2006) *Metabolizm Fe(III) vosstanavlivayushchikh bakterii* [The Metabolism of Fe (III)-reducing bacteria]. Tol'yatti, IEVB RAN, 225 p. (In Russian)
- Richter D.K., Immenhauser A., Neuser R.D. (2008) Electron backscatter diffraction documents randomly orientated c-axes in moonmilk calcite fibres: evidence for biologically induced precipitation. *Sedimentol.*, **55**, 487-497.
- Sanchez-Moral S., Portillo M.C., Janices I., Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Cañaveras J.C., Gonzalez J.M. (2012) The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira. *Cave. Geomorphology*, **139**(2), 285-292.
- Sánchez-Román M., Vasconcelos C., Schmid T., Ditrach M., McKenzie J.A., Zenobi R., Rivadeneyra M.A. (2008) Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: Implications for the geologic record. *Geology*, **36**(11), 879-882.
- Shankar N., Achyuthan H. (2007) Genesis of calcic and petrocalcic horizons from Coimbatore, Tamil Nadu: Micro-morphology and geochemical studies. *Quat. Int.*, **175**,

- 140-154.
- Shvartsev S.L. (2012) Internal evolution of the geological water-rock system. *Vestn. Ross. Akad. Nauk*, (3), 242-251. (In Russian)
- Shvartsev S.L., Ryzhenko B.N., Alekseyev V.A. (2007) *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda-poroda* [Geological evolution and self-organization of the water-rock system]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 389 p. (In Russian).
- Smith A.C., Wynn P.M., Barker P.A., Leng M.J. (2015) Drip water electrical conductivity as an indicator of cave ventilation at the event scale. *Sci. Total Environ.*, **1**(532), 517-527.
- Spötl C., Fohlmeister J., Cheng H., Boch R. (2016) Modern aragonite formation at near-freezing conditions in an alpine cave, Carnic Alps, Austria. *Chem. Geol.*, **435**, 60-70.
- Summers E.A., Paoletti M.G., Beggio M., Dorigo L., Pamió A., Gomiero T., Furlan C., Brillì M., Dreón A.L., Bertoni R., Squartini A. (2013) Comparative microbial community composition from secondary carbonate (moonmilk) deposits: implications for the *Cansiliella servadeii* cave hygropetric food web. *Int. J. Speleol.*, **42**(3), 181-192.
- Tisato N., Torriani S.F., Montoux S., Sauro F., De Waele J., Tavagna M.L., De Angeli I.M., Chailloux D., Renda M., Eglinton T.I., Bontognali T.R. (2015) Microbial mediation of complex subterranean mineral structures. *Sci. Rep.*, 5:15525. doi: 10.1038/srep15525.
- Vesper D.J., Loop C.M., White W.B. (2001) Contaminant transport in karst aquifers. *Theoret. Appl. Karstol.*, (13-14), 101-111.
- Wassenburg J.A., Immenhauser A., Richter D.K., Jochum K.P., Fietzke J., Deininger M., Goos M., Scholz D., Sabaoui A. (2012) Climate and cave control on Pleistocene/Holocene calcite-to-aragonite transitions in speleothems from Morocco: Elemental and isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **92**, 23-47.
- Wong C.I., Banner J.L., Musgrove M. (2011) Seasonal drip water Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: implications for and modeling of speleothem paleoclimate records. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 3514-3529.
- Yang H., Lu R., Downs R.T., Costin G. (2006) Goethite,  $\alpha$ -FeO(OH), from single-crystal data. *Acta Crystallographica*, **62**, 250-252.
- Zeng C., Liu Z., Zhao M., Yang R. (2016) Hydrologically-driven variations in the karst-related carbon sink fluxes: Insights from high-resolution monitoring of three karst catchments in Southwest China. *J. Hydrol.*, **533**, 74-90.
- Zhabinskaya T.B. (2003) Formation of the chemical composition of the ground waters of the Vorontsov karst massif (Western Caucasus). *Zapiski Gornogo Instituta*, **155**(2), 27-29. (In Russian)
- Zhang F., Xu H., Konishi H., Shelobolina E.S., Roden E. (2012) Polysaccharide-catalyzed nucleation and growth of disordered dolomite: A potential precursor of sedimentary dolomite. *Amer. Miner.*, **97**(4), 556-567.