

Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского.

География. Геология. Том 3 (69). № 2. 2017 г. С. 198–206.

УДК 549(447.9)

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АПАТИТА И БРУШИТА В ПЕЩЕРАХ ТАВРСКАЯ И ЗМЕИНАЯ (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

Тищенко А. И.

*Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
имени В. И. Вернадского», Симферополь, Российская Федерация
E-mail: Tischenko.Alex@rambler.ru*

В статье приведены данные о находках брусита и минералов группы апатита (гидроксилапатит, фторапатит) в составе полиминеральных корок в пещерах Таврская и Змеиная (Предгорный Крым). Минералы изучены с помощью ряда физических методов исследования – рентгеновский и микрозондовый анализы, ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы, термические исследования. Генезис минералов рассматривается как результат замещения кальцита минералообразующими растворами, обогащенными фосфорной и серной кислотами. Находка брусита и фторапатита являются первыми в карстовых пещерах Крыма.

Ключевые слова: Предгорный Крым, карстовые пещеры, Таврская, Змеиная, брусит, гидроксилапатит, фторапатит.

ВВЕДЕНИЕ

Маршрутные минералогические наблюдения являются важной составной частью изучения карстовых полостей, однако, в большей степени вследствие эпизодического характера таких наблюдений минералогия карстовых полостей Предгорного Крыма оказалась изученной фрагментарно. Так, кальцитовый состав сталактитов и драпировок отмечен для пещер Предгорного Крыма [1, 2]. В последние годы по минералогии пещер Предгорного Крыма получены новые данные [3]. Кальцитовый состав натечных эпигенных образований определен для пещеры Мангупская-1. Среди хемогенных отложений в пещере Таврская распространены различные кальцитовые натечные образования и лунное молоко, образованные в вадозных условиях. Интересной является новая находка и описание субкавального (фреатического) кальцита в виде параллельно-шестоватых кор мощностью до 15 см в пещерах Таврская и Подарочная. Такой кальцит характерен для фреатических условий и «фаций» восходящих источников. В этой связи интересно указание Двойченко П. А. на, вероятно, также субкавальный кальцит в карстовых полостях в эоценовых отложениях южной части г. Симферополя: «Значительные массы желтого прозрачного кальцита натечного образования встречены нами в небольших пещерках близ г. Симферополя, против имения “Салгирка”. Здесь он покрывает слоем до 30 см потолок небольшой пещерки и при ударе рассыпается на конусообразные обломки с резкими штрихами. В соседних пещерах он является в виде лучистых масс, столбики которых оканчиваются гребнями ромбоэдра» [4].

Предметом данной статьи явилась находка сотрудниками Украинского института спелеологии и карстологии (Симферополь) гидроксилапатита

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АПАТИТА И БРУШИТА В ПЕЩЕРАХ ТАВРСКАЯ И ЗМЕИНАЯ (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и брушита $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в пещерах Таврская и Змеиная (Предгорный Крым).

1. ФОСФАТЫ В КАРСТОВЫХ ПЕЩЕРАХ КРЫМА

Минералы группы апатита и брушит являются одними из самых обычных фосфатных минералов пещер и главными продуктами химических реакций между гуано летучих мышей и известняком. Также эти минералы обычно входят в состав полиминеральных псевдоморфоз по ископаемым костям, реже образуют монокристаллические агрегаты и спелеотемы [5].

В карстовых полостях Крыма до последнего времени находки брушита и фторапатита не были известны. Карбонатгидроксилапатит описан в глинистом заполнителе карстовых пещер Ени-Сала III и Скельская в виде образований шарообразной, цилиндрической и эллипсоидальной формы восково-желтого, янтарно-желтого, коричнево-бурого, лимонно-желтого, серого и розовато-белесого цвета [6]. Поверхность мелких зерен глянцевая, эмалевидная, более крупных зерен – матовая. Размер зерен 0.1–3.0 см. Зерна состоят из субмикроскопических индивидов. По мнению авторов, карбонатгидроксилапатит псевдоморфно замещает костные остатки, зубы и копролиты позвоночных животных, которые могли служить затравками для вторичной концентрации фосфата кальция в карбонатной среде при инфильтрации карстовых вод, мобилизовавших воднорастворимые фосфорнокислые соли из верхнеюрских отложений.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гидроксилапатит установлен в составе корок пещеры Таврская (образец t-38), гидроксилапатит, фторапатит и брушит – в составе полиминеральных корок пещеры Змеиная (образцы Z-12 и Z-14).

Пещера Таврская расположена в 2 км к северу от пос. Куйбышево (Бахчисарайский район). Вход находится в средней части южного 25-метрового обрыва Внутренней куэсты (г. Арман-Кая), образованной дат-инкерманскими известняками. Полость является фрагментом лабиринтовой сети, состоящей из двух параллельных галерей, соединенных относительно узкими ходами, и нескольких тупиковых боковых ходов. Общая длина ходов пещеры Таврской достигает 507 м. Вертикальная амплитуда полостей пещеры составляет 13 м, объем – 3000 м³. На сегодня это самая крупная пещера Предгорного Крыма [3].

Пещера Змеиная расположена в восточной части Внутренней гряды к юго-востоку от с. Левадки. Она имеет длину 310 м, площадь – 410 м², объем – 1300 м³. Полость заложена в нуммулитовых известняках эоцена (симферопольский региоярус), слабо наклоненных к западу-северо-западу и подстилаемых мергелями маастрихта. Вход в пещеру располагается в крутом восточном обрыве Внутренней куэсты, в глубоком поперечном кулуаре, который является частью пещеры, лишенной кровли. В плане пещера состоит из основного хода, в целом простирающегося на запад-северо-запад поперечно обрыву, но субпараллельно

другому обрыву этого выступа куэсты, проходящему в 100 м к юго-западу от пещеры, а также из небольших боковых ответвлений [3].

При исследовании пещер в 2009–2011 гг. спелеологами Украинского института спелеологии и карстологии (УИСК, г. Симферополь) были собраны в том числе и корки темно-коричневого цвета, которые участками покрывали натечные образования и стенки указанных пещер. Характеристика исследованных образцов приводится ниже.

Образец t-38 – представлен обломками корок темно-коричневого цвета толщиной до 1 мм с неровной бугристой поверхностью, которые сложены темно-бурым скрытокристаллическим минералом. На внутренней поверхности корок заметно слоистое параллельно-шестоватое строение подложки, на которое нарастали эти корки. На внешней поверхности корок участками развиты порошковатые агрегаты белого цвета.

Образцы Z-12 и Z-14 – аналогичны по внешнему виду и представлены обломками неправильной формы зональных корок. Их внутренние части представляют собой органогенно-обломочные карбонатные породы с выщелоченным цементом. Основная часть корок сложена светло-медово-коричневым скрытокристаллическим неяснослоистым минералом с пятнисто-рассеянным включением пленок минерала черного цвета (точно не диагностированные окислы или гидроокислы марганца); внешняя часть корок имеет более светлый, белесовато-коричневый цвет, их поверхность часто мелкотрещиноватая, с тонкими плёнками минерала черного цвета (точно не диагностированные окислы или гидроокислы марганца). Участками на внешней поверхности корок развиты белые и светло-серые порошковатые и игольчатые агрегаты гипса.

По внешнему виду все исследованные корки имеют, вероятно, контактово-метасоматический характер – на их сколе заметно реликтовое органогенно-обломочное строение замещенных известняков; здесь при наблюдении в бинокулярный микроскоп хорошо видны фрагменты породообразующих фораминифер (мелкие нуммулиты), копролитов и фекальных пеллет, обломки ископаемых раковин, замещенные бурым скрытокристаллическим веществом.

3. ДАННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основными методами исследования были рентгенофазовый анализ (РФА) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{31}P). Дополнительными методами были электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), потери при прокаливании (п. п. п.) и микронзондовые исследования.

Съемка дифрактограмм проводилась в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАН Украины (установка ДРОН-4) и в Крымском отделении Украинского государственного геологоразведочного института (установка ДРОН-2) по стандартной методике.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АПАТИТА И БРУШИТ В ПЕЩЕРАХ ТАВРСКАЯ И ЗМЕИНАЯ (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

Спектры ЯМР были записаны в ИГМР НАН Украины на импульсном спектрометре с Фурье-преобразованием AVANCE-400 (Bruker), а спектры ЭПР – на радиоспектрометре РЭ-1306. Все спектры были получены на порошкообразных образцах при комнатной температуре.

Исследование потерь при прокаливании проводили по стандартной методике в ИГМР НАН Украины.

Определение качественного химического состава минералов проводилось в аналитической лаборатории Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН (г. Москва). Условия анализа: сканирующий электронный микроскоп CamScan-4D с энергодисперсионным спектрометром LINK и управляющей системой ISIS. Режим съемки – ускоряющее напряжение 20 kV, ток зонда $3 \cdot 10^{-9}$ А, анализ – качественный, препарат – зерна, приклеенные на проводящую углеродную ленту, возможны небольшие пики Cu и Zn от подложки, к которой приклеена лента.

Образец t-38. По данным рентгеновского анализа, темно-бурый скрытокристаллический минерал корки является гидроксилapatитом. Основные линии рентгенограммы (в Å) исследуемого темно-бурого минерала и их относительные интенсивности (в скобках) 3.4451(5), 3.0742(4), 2.8095(10), 2.7273(7), 2.6428(4), 2.2690(3), 1.9435(3), 1.8846(3), 1.8412(4), 1.7212(2) соответствуют эталонному гидроксилapatиту [7].

На энергодисперсионном спектре в составе темно-бурого минерала наблюдаются только линии фосфора и кальция, что характерно для гидроксилapatита. Белые порошковатые агрегаты на поверхности корок при их рентгеновском изучении оказались гипсом (как по набору линий, так и по их интенсивности рентгенограмма исследуемого минерала идентична эталонному гипсу – ASTM 36–0432).

Образец Z-12. Для рентгенографических исследований из образца было отобрано три пробы, условно обозначенные как обр. Z-12-№1 – внутренняя зона образца, обр. Z-12-№2 – средняя зона, сложенная скрытокристаллическим коричневым минералом, и обр. Z-12-№3 – внешняя зона образца.

По данным рентгеновского изучения, в составе обр. Z12-№1 преобладает кальцит с примесью фторапатита и кварца. Кальцит и кварц – хорошей кристалличности, а фторапатит представлен слабокристаллическими либо наноразмерными зернами (основные рефлекссы несколько уширены). Линии рентгенограммы (в Å) и их относительные интенсивности 3.4205(2), 2.7973(8), 2.7736(6), 2.7029(3), 2.6206(2) и другие в целом соответствуют эталонному фторапатиту [7].

Светло-медово-коричневый скрытокристаллический минерал среднего слоя (обр. Z12-№2), по данным рентгеновского изучения, является гидроксилapatитом. Основные линии его рентгенограммы (в Å) и их относительные интенсивности (в скобках) 3.4369(3), 3.0878(5), 2.8134(10), 2.7839(9), 2.7256(3), 2.6322(3), 1.9446(4), 1.8425(3) соответствуют эталонному гидроксилapatиту [7]. Ряд характерных линий на рентгенограмме (с отражениями 3.0322, 2.6985 и другими) отнесены нами к примесям кальцита и гипса.

На энергодисперсионном спектре гидроксилapatита наблюдаются только линии фосфора и кальция.

По данным рентгеновского изучения, в составе обр. Z12-№3 преобладает гипс и брушит; в качестве примесей установлены кальцит и кварц, вероятно – фторapatит или гидроксилapatит. Все фазы низкокristаллические, основные их рефлексы существенно уширены, поэтому возможны погрешности при отнесении тех или иных рефлексов к одному или другому минералу, поэтому дополнительно при расшифровке рентгенограмм учитывались данные ЯМР и ЭПР.

Брушит установлен по характерным для него аналитическим отражениям 7.7557(10), 4.2565(3), 3.8759(2), 3.0844(3), 2.6547(1), 2.5424(2), 1.9221(1), которые близки к таковым для эталонного брушита из Pih Hole cave (Virginia, USA).

Образец Z-14. По данным рентгеновского анализа, коричневый скрытокристаллический минерал корки является гидроксилapatитом. Основные линии рентгенограммы (в Å) исследуемого коричневого минерала и их относительные интенсивности (в скобках) 3.4424(5), 3.0882(5), 2.8190(8), 2.7754(6), 2.6357(4), 2.2761(3), 2.0648(2), 1.9503(3), 1.8904(2), 1.8462(3), 1.8148(2), 1.7225(2) соответствуют гидроксилapatиту (Рентгенометрический определитель фосфатов, 1974).

На энергодисперсионном спектре гидроксилapatита наблюдаются только линии фосфора и кальция.

Данные ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{31}P . Спектры ЯМР ^1H образцов Z12-№1, Z12-№2, Z-14 и t-38 оказались подобными. Они состоят из узкой ($\Delta\nu_{1/2} = 5$ кГц) и широкой ($\Delta\nu_{1/2} = 33$ кГц) компонент. Спектр обр. Z12-№3 заметно отличается от остальных. В нем четко проявляется дублет ($\Delta\nu_{1/2} \sim 40$ кГц) и узкая линия ($\delta = 7.2$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ кГц). Прогрев при 150°C приводит к резкому падению интенсивности (~ 5 раз) узкой линии и смещению ее на $\delta = 5.1$ ppm и уширению до $\Delta\nu_{1/2} = 9$ кГц. При этом уменьшается и интенсивность дублета ($\sim 20\%$). Эти данные указывают на то, что в образце присутствуют минералы, в составе которых имеются кристаллогидратные молекулы H_2O , OH-группы и адсорбированная вода. Интенсивности широкой компоненты (дублет с расщеплением 33 кГц) у всех образцов примерно в 2 раза меньше, чем в обр. Z12-№2. Эти оценки не относятся к обр. Z12-№3, т. к. он имеет дублет с другими параметрами. Прогрев обр. Z12-№2 до 150°C приводит к падению интенсивности дублета на 30%, а при прогреве до 200°C – на 40%. Узкая линия в этом образце, при прогреве до 200°C , падает по интенсивности, как и в обр. Z12-№3, и смещается с $\delta = 7.1$ ppm на $\delta = 5.1$ ppm, уширяется до 9 кГц. Дальнейший прогрев этого образца до 380, 550 и 650°C показал, что дублет исчезает при 380°C , а интенсивность узкой компоненты от OH-групп изменяется как 1; 0.55; 0.4 и 0.2 соответственно.

Таким образом, во всех образцах имеются кристаллогидратные молекулы H_2O , но с несколько разными дублетными расщеплениями. В обр. Z12-№3 параметры дублета близки к известному пейковскому дублету для гипса ($\Delta\nu_{1/2} = 44$ кГц). Дублетные линии в других образцах, по-видимому, связаны с наличием фазы брушита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), так как в этом минерале имеются кристаллогидратные

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АПАТИТА И БРУШИТ В ПЕЩЕРАХ ТАВРСКАЯ И ЗМЕИНАЯ (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

молекулы воды, связанные водородными связями с ОН-группами. Такие молекулы воды обладают большей подвижностью, чем молекулы обычных кристаллогидратов, а значит, будут иметь меньшее дублетное расщепление в спектрах ЯМР. Присутствие фазы апатита во всех пробах существенно усложняет выявление дифракционных рефлексов структуры брушита. Возможно, что фаза брушита низкой кристалличности. Таким образом, данные ЯМР ^1H являются прямым доказательством наличия кристаллогидратных молекул воды не гипсового типа в остальных образцах. Наиболее вероятной кристаллогидратной фазой в данном случае является фаза брушита. Это подтверждается данными ЯМР ^{31}P , так как интенсивности сигналов фосфора в обр. Z12-№1,3 существенно меньше, чем в остальных пробах. В этих пробах преобладающей фазой являются кальцит и гипс, т. е. фазы, не содержащие фосфора. В остальных пробах преобладают апатит и брушит, и сигналы фосфора связаны с этими фазами. Сигналы ЯМР ^{19}F обнаружены во всех образцах, но они минимальны в обр. Z12-№2, т. е. образце, основной фазой которого является гидроксилapatит. Для некоторых образцов по спектрам ЯМР ^{19}F были определены содержания этого элемента. Они оказались равными для обр. Z12-№1,2,3; Z14-№1,2 0.04; 0.05; 0.2; 0.04 и 0.04 мас.% соответственно. Для этих образцов из спектров ЯМР ^1H было определено содержание кристаллогидратной воды брушитового типа, и оно оказалось приблизительно 4; 4; n; 2 и 3 мас.% соответственно.

Для обр. Z12-№2 были измерены потери при прокаливании. При 220, 380, 550 и 650°C п. п. п равны 4.8; 8.0; 11.2 и 12.2 мас.%, т. е. если отбросить низкотемпературные потери, то количество кристаллогидратной воды приблизительно 4 %, что близко к данным ЯМР.

Данные ЭПР. Спектры ЭПР исследуемых образцов показали наличие сигналов Mn^{2+} в структуре кальцита, и они оказались максимальными в обр. Z12-№1 и t-38. В других образцах интенсивность этих сигналов незначительна. Кроме того, в спектре обр. Z14-№2 присутствует компонента от карбонизированной органики угольного типа (одиночная линия на $g = 2.0035$). Интенсивность этой линии коррелирует с количеством черных вкрапленников. Следует отметить, что ни в исходных, ни в γ -облученных ($D = 5$ Мрад) образцах не выявлены сигналы ЭПР, которые характерны для природных апатитов. Эти данные показывают низкую кристалличность апатита всех исследуемых образцов.

ВЫВОДЫ

1. Определены парагенетические минеральные ассоциации в исследованных минеральных образованиях. Показано, что сквозными минералами всех типов являются минералы группы апатита – гидроксилapatит и в меньшей степени фторапатит. Предполагается, что сквозным минералом является и брушит. Основным минералом пробы Z12-№1 является кальцит, а пробы Z12-№3 – гипс.

2. Наиболее вероятно, что минеральные ассоциации этих типов образовались по кальциту (за исключением кварца) в результате воздействия минералообразующих растворов, обогащенных фосфорной и серной кислотами. Возможный механизм

минералообразования связан с переносом минералообразующих растворов в карстовые системы и кристаллизацией минералов группы апатита и брусита в результате понижения парциального давления CO_2 и изменения pH за счет растворения карбонатных пород.

Порошковатые агрегаты гипса, вероятно, являются современными инсоляционными образованиями.

3. Слабая кристалличность минералов группы апатита и брусита, выявленная при инструментальных минералогических исследованиях, связана, по-видимому, с их быстрым массовым осаждением из водных растворов в результате увеличения концентрации ионов Ca^{2+} при взаимодействии фосфатсодержащих растворов с кальцитом спелеотем и вмещающих известняков.

4. Находка брусита и фторапатита в составе минеральных корок в карстовых полостях Крыма является первой. Вероятно, дальнейшее изучение фосфатных минералов в пещерах Крыма, особенно на контактах известных локальных залежей гуано с известняками, позволит расширить число известных в пещерах Крыма минералов фосфора.

5. Наблюдаемый в исследуемых пещерах Предгорного Крыма факт развития минералов группы апатита и брусита в виде корок на стенах пещер и сталагмитов имеет определенный генетико-минералогический интерес. Так, для пещеры Таврская путем U/Th датирования установлена возрастная привязка периода завершения роста большинства сталагмитов – около 65 тыс. л. назад [3]. Таким образом, в исследованных пещерах имело место более позднее минералообразование (возможно, связанное с одним из верхнеплейстоценовых интерстадиалов) с участием фосфат- и сульфатсодержащих водных растворов, природа и источник которых требует дальнейшего изучения.

Автор выражает глубокую благодарность Карпенко В. Ю., Касаткину А. В. (Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, г. Москва), Калиниченко А. М. (Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеново НАН Украины, г. Киев) за проведение аналитических исследований, а также сотрудникам УИСК (Климчук А. Б., Тимохина Е. И. и другим) за предоставление минералогического материала для исследования.

Список литературы

1. Дублянский В. Н., Ломаев А. А. Карстовые пещеры Украины. Киев: Наукова думка, 1980. 179 с.
2. Душевский В. П. Карстові порожнини Внутрішнього крестового пасма Криму // Фізична географія та геоморфологія. 1970. Вип. 4. С. 104–118.
3. Климчук А. Б., Тимохина Е. И., Амеличев Г. Н., Дублянский Ю. В., Шпетль К. Гипогенный карст Предгорного Крыма и его геоморфологическая роль. Симферополь: ДИАИПИ, 2013. 204 с.
4. Двойченко П. А. Минералы Крыма // Записки Крымского общества естествоиспытателей. 1914. Т. 4. 208 с.
5. Hill K., Forti P. Cave minerals of the world. Huntsville, Ala: National Speleological Society, 1997. 463 pp.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АПАТИТА И БРУШИТ В ПЕЩЕРАХ ТАВРСКАЯ И
ЗМЕИНАЯ (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)

6. Задорожная Л. П., Супрычев В. А. Гипергенный карбонатапатит (подолит) из заполнителя карстовых полостей верхнеюрских известняков Горного Крыма // Доклады АН СССР. 1971. Т. 199. № 5. С. 1142–1145.
7. Васильев Е. К., Кашаева Г. М., Ушаповская З. Ф. Рентгенометрический определитель минералов (класс фосфатов). М.: Наука, 1974. 206 с.

MINERALS OF THE APATITE GROUP AND BRUSHITEIN

THE TAVRSKAYA AND ZMEINAYA CAVES

(FOOTHILLS OF THE CRIMEA MOUNTAINS)

Tishchenko A. I.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol., Russian Federation
E-mail: Tishchenko.Alex@rambler.ru*

The article deals with a finding by the employees of the Ukrainian Institute of Speleology and Karstology (Simferopol) of Hydroxylapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ and Brushite $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the Tavrskaya and Zmeinaya caves (foothills of the Crimean mountains). The minerals have been found in dark fulvous and light brown polymineral crusts, which partly covered calcite speleothems and cave walls.

Minerals of the Apatite group and Brushite refer to the most common Phosphate minerals of caves and are the main products of chemical reactions between bat guano and limestone. Polymineral pseudomorphs on fossil bones usually contain these minerals; less often they form single-crystal aggregates and speleothems. These minerals form associations with Gypsum, Calcite and minerals of Manganese Oxides.

The mentioned minerals have been studied using X-ray phase and microprobe analysis, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance and thermal analysis.

Weak crystallinity of the minerals of the Apatite group and Brushite, revealed during instrumental mineralogical research, is associated with their rapid mass deposition from aqueous solutions as a result of an increase in the concentration of Ca^{2+} ions during the interaction of phosphate-containing solutions with calcite speleothems and enclosing limestones.

Mineral associations with Brushite and minerals of the Apatite group have been formed on calcite under the influence of mineral-forming solutions enriched with phosphoric and sulfuric acids. A possible mechanism for the mineral formation is associated with a transfer of mineral-forming solutions to karst systems and crystallization of minerals of the Apatite group and Brushite as a consequence of CO_2 partial pressure drop and changes of pH due to the dissolution of carbonate rocks. This is the first finding of Brushite and Fluorapatite in the mineral crusts of the karst cavities of Crimea.

Development of minerals of the Apatite group and Brushite as a crust on cave walls and stalagmites in the examined caves of the foothills of the Crimean Mountains is of a particular genetic-mineralogical interest. For example, it has been established by means of the U/Th method for dating that growth of most stalagmites in the Tavrskaya cave ended approximately 65 thousand years ago. Thus, the later mineralization (possibly connected with one of the Upper Pleistocene interstadials), involving phosphate and sulfate-

containing aqueous solutions, the nature and source of which requires further study, took place in the examined caves.

Keywords: Crimea, foothills of the Crimean mountains, karst caves, Tavrskaya, Zmeinaya, Hydroxylapatite, Fluorapatite, Brushite.

References

1. Dublyansky V. N., Lomaev A. A. Karstovye pecshery Ukrainy (Karst Caves in Ukraine). Kiev: Naukova dumka (Publ.), 1980, 179 p. (in Russian).
2. Dyshevsky V. P. Karstovi porojnyyny Vnutrishnjogo kuestovogo pasma Krymy (Karst cavities of the internal cuesta ridge of Crimea). Fizychna geographia ta geomorphologiya, 1970, no. 4, pp. 104–118 (in Ukrainian).
3. Klimchouk A. B., Tymokhina E. I., Amelichev G. N., Dublyansky Y. V., Spötl C. Hypogennyi karst Predgornogo Kryma i ego geomorphologicheskaya rol' (Hypogenous karst of the foothills of the Crimean mountains and its geomorphological role). Simferopol: DIP (Publ.), 2013, 203 p.
4. Dvoichenko P. A. Mineraly Kryma (Minerals of the Crimea). Zapisky Krimskogo Obshchestva Estestvoisputateley, 1914, Vol. 4, 208 p.
5. Hill K., Forti P. Cave minerals of the world. Huntsville, Ala: National Speleological Society (Publ.), 1997, 463 p.
6. Zadorognaya L. P., Suprychev B. A. Hypergennyi karbonatphtorapatit (podolit) iz zapolnitelya karstovykh polostey verhnjejurskih izvestnakov Gornogo Kryma (Hypergenous Carbonate-rich Apatite (Podolit) from the aggregate of karstic cavities of Upper Jurassic limestones of the Crimean mountains). Doklady Akademii Nauk SSSR, 1971, Vol. 199, no 5, pp. 1142–1145 (in Russian).
7. Vasiljev E. K., Kashaeva G. M., Yshchapovskaya Z. F. Rentgenometrichesky opredelitel mineralov (fosfaty) (Roentgenometric determination of minerals (Phosphates)). Moscow: Nauka (Publ.), 1974, 206 p. (in Russian).