

В. А. Матреничев^{1,2}, Е. В. Климова¹

ГЛИНИСТЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПЕЩЕР*

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

² Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

В статье приводятся результаты комплексного изучения тонкозернистых осадков из пещер Урала (Сумган-Кутук, Шульган-Таш), Кавказа (Ручейная, Каньон, Крубера) и Крыма (Каскадная). Анализировались пещерные глинистые отложения из крупных горизонтальных и вертикальных пещер на значительном удалении от входа. Пещерные тонкозернистые осадки представлены двумя разновидностями: алевритами и глинистыми алевритами. Обе разновидности осадков встречаются во всех пещерах и характеризуют микрофациальные различия седиментации.

Минеральный состав глинистой фракции, выделенный из тонкозернистых пещерных осадков различных регионов практически идентичен. Главные минеральные фазы представлены кварцем и смешанослойным образованием иллит-сметтит. Химический состав пещерных глинистых отложений близок PAAS или NASC и отличается трендом увеличения CaO за счёт примеси карбонатов из вмещающих известняков. Глинистая фракция обогащена Al₂O₃ относительно PAAS и характеризуется значительными вариациями SiO₂, которые обусловлены вариациями доли аутигенного кварца.

Содержание и распределение лантаноидов в пещерных осадках близки NASC. Распределение лантаноидов в глинистой фракции, повторяя в целом спектры для валовых образцов, отличается ярко выраженным тетрад-эффектом М-типа для четвертой тетрады (TE₄ = 1,36). Особенности распределения РЗЭ в глинистой фракции пещерных отложений свидетельствуют об активном участии бактерий в аутигенном минералообразовании, которое происходило в умеренно кислых обстановках. Библиогр. 32 назв. Ил. 8. Табл. 5.

Ключевые слова: пещеры, пещера Крубера, иллит-сметтит, тетрад-эффект, РЗЭ в пещерных отложениях.

V. A. Matrenichev^{1,2}, E. V. Klimova¹

CLAY-RICH SEDIMENTS OF CAVES

¹ Institute of Precambrian geology and geochronology RAS, 2, nab. Makarova, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The article presents the results of a mineralogical and chemical study of clay-rich sediments from the caves of the Urals (Sumgan-Kutuk, Shulgan-Tash), Caucasian (Rucheynaya, Canyon, Krubera) and Crimea (Cascade). Cave's clay-rich deposits of large horizontal and vertical caves at a considerable distance from the entrance were investigated.

Cave's deposits are represented by two species: silts and clayey silt. Both types of sediments are found in all the caves and indicate micro facies differences in sedimentation.

The mineral composition of the clay fraction (< 2 μm) of the caves of various regions is identical. The main mineral phases are represented by quartz and Illite-smectite interstratified clay minerals. The chemical composition of cave's clay-rich deposits is similar to PAAS or NASC. However, the trend of increasing CaO differs due to mixing of carbonates from the surrounding limestone. The chemical composition of the clay fraction (< 2 μm) is enriched with Al₂O₃. There are variations of SiO₂, which are caused by variations in the proportion of authigenic quartz.

The REE pattern in clay-rich deposits of caves are close to NASC. Distribution of lanthanides in the clay fraction differs by a pronounced tetrad effect of M-type for the fourth tetrad (TE₄ = 1.36).

* Работа выполнена при поддержке РФФИ 12-04-00102-е.

Features of REE pattern in the clay fraction of cave sediments indicate the active participation of bacteria in the formation of authigenic minerals. Refs 32. Figs 8. Tables 5.

Keywords: cave, Krubera cave, REE clay of cave.

Введение. Глинистые отложения пещер до сих пор представляли собой малоизученный тип осадков, специфичность которых обусловлена местом их локализации. В настоящее время исследование пещерных отложений — одно из наиболее динамично развивающихся направлений литологии. Подземные карстовые полости являются практически единственными природными ловушками осадочного материала в горных районах. Комплексные исследования пещерных осадков используются для детальных палеогеографических и палеоклиматических реконструкций [1].

Пещеры характеризуются особыми обстановками седиментации и экзогенного минералообразования: отсутствие освещения и, как следствие, фотосинтезирующей биоты угнетает основные почвообразующие процессы и консервирует осадки в условиях минимальных колебаний климатических факторов.

Формирование и эволюция пещер сопровождается дифференциацией однородной фациальной обстановки на многочисленные микрофации [2], причем для каждой фациальной обстановки характерен ведущий геологический процесс [3]. За длительный период формирования пещеры в ней образуются разнообразные комплексы отложений: остаточные, водные механические, обвальные (гравитационные), хемогенные и криогенные отложения [4]. Остаточные отложения формируются за счет накопления и переотложения нерастворимого остатка карстующихся пород [4]. Само понятие «остаточный» отражает генезис материала отложений, тогда как по форме транспортировки и аккумуляции он соответствует водным механическим отложениям. Для пещерных глин характерны парагенетические ассоциации остаточных отложений с материалом, привнесенным инфильтрационными водами с поверхности. Источником аллотигенного материала для карстовых отложений служит вещество, мобилизованное в гипергенных процессах на поверхности.

Сведения о гранулометрическом составе пещерных глинистых отложений малочисленны и весьма противоречивы. Так, например, гранулометрический состав остаточных отложений из прибрежных пещер о. Майорка показывает наличие узкого класса 1–5 мкм при отсутствии более крупноразмерных фракций [5]. Водные механические тонкозернистые отложения из этих пещер отличаются более широким диапазоном размерности частиц 2–50 мкм. В то же время остаточные глинистые отложения Кунгурской пещеры (Урал) характеризуются бимодальным гранулометрическим распределением с повышенным содержанием фракций 10–50 мкм и <2 мкм при отсутствии фракции 2–5 мкм [6]. При этом «озерная глина» из Кунгурской пещеры имеет нормальное модальное распределение и оказывается в целом более тонкозернистой (преобладает фракция 5–10 мкм). Глинистые осадки из пещеры Медведь в Македонии так же характеризуются бимодальным гранулометрическим распределением с минимумом для фракции частиц размерностью 2–20 мкм [7].

Минеральный состав глинистых отложений в подземных карстовых полостях в целом однотипен. Как правило, около половины объема осадка сложено кварцем, который представляет собой остаточную или терригенную компоненту для этих образований. Вторая по значимости минералогическая составляющая — это слоистые алюмосиликаты, среди которых выделяют аллотигенные и аутигенные фазы.

К последним относят, как правило, минеральные фазы размером менее 2 мкм [8]. Наиболее распространены гидрослюды, смектиты, хлорит, каолинит. Широко распространены смешанослойные образования иллит-смектит и хлорит-смектит. Соотношения этих минералов могут значительно варьировать. В небольших количествах могут присутствовать рентгеноаморфные фазы железа и алюминия. Глинистые осадки могут быть литифицированы с образованием карбонатного или сульфатного цемента, в этом случае в минеральном составе отложений увеличивается доля кальция, доломита или гипса [9].

В современной научной литературе преобладают сведения о химическом составе карбонатных натёчных образований [10, 11], которые активно используются в палеоклиматических реконструкциях [12, 13], но практически отсутствуют исследования особенностей химизма тонкозернистых водно-механических пещерных отложений седиментологическими методами [14, 15].

Пещеры, аккумулируя материал, мобилизованный гипергенными процессами, выводят его из процесса литогенеза на стадии седиментации, исключая диагенетические и последующие преобразования. Пещерные глинистые отложения, вероятно, единственный объект, позволяющий проследить рафинированную геохимическую специфику промежуточных стадий гипергенеза, поскольку для регионов развития вертикальных пещер характерна высокая активность процессов денудации. В таких регионах скорость эрозии поверхности значительно превышает скорость химических гипергенных преобразований. В зависимости от соотношения этих скоростей аллотигенный материал, поступающий в пещеру, будет характеризовать различные стадии химического выветривания. Консервация осадка в подземных карстовых полостях позволяет минимизировать влияние климатических и биотических факторов начальной стадии литогенеза и таким образом увеличивает информативность о геохимии и минералогии гипергенных процессов.

В настоящее время систематические исследования пещерных отложений ограничены относительно легкодоступными горизонтальными пещерами, например Кунгурской ледяной пещерой [6] и крайне мало известно об особенностях литогенеза в вертикальных пещерах. В представленной работе рассматривались глинистые отложения горизонтальных и вертикальных пещер. Целью исследования являлось определение особенностей химического и минерального состава современных глинистых отложений пещер.

Материалы. В работе были исследованы образцы осадков, локализованных в пещерах Урала: Сумган-Кутук, Шульган-Таш (Капова); Кавказа: Каньон, Ручейная, Крубера (Воронья) и Крыма: Каскадная (рис. 1). Для сравнения был включен образец глинистых отложений поверхностного карстового источника р. Цукара (Абхазия).

Пещера Шульган-Таш (Капова) находится на южном Урале, на территории республики Башкортостан, на берегу реки Белая. Представляет собой слаборазветвленную трехэтажную спелеосистему протяженностью около 3 км, при вертикальной амплитуде 165 м [16]. Пещера Шульган-Таш заложена в известняках карбонового возраста. Образцы отобраны в дальней части пещеры из глинистых отложений на полу на высоте 2 м выше уровня реки. Образцы из пещеры Шульган-Таш представлены мелкозернистым глинистым осадком желто-коричневого цвета. В сухом состоянии глина рассыпчатая. В образцах присутствуют обломки органического вещества размером от 0,5 до 1 мм, а также угловатые обломки карбонатных пород размером до 3 см.



Рис. 1. Схема расположения пещер, откуда взяты для исследований образцы глинистых отложений

Пещера Сумган-Кутук находится на южном Урале, на территории республики Башкортостан в междуречье рек Белая и Нугуш [16]. Пещера лабиринтового типа, образована горизонтальными и наклонными галереями, общая протяженность 9,8 км при вертикальной амплитуде 130 м. Образцы отобраны на полу в дальней сухой части верхнего уровня пещеры и представляют собой однородный плотный малопластичный осадок мощностью более 1,5 м. Кроме того, образец отобран в привходовой части нижнего этажа из современного маломощного притока и представляет собой неоднородный водонасыщенный пластичный осадок с примесью органического вещества.

Пещера Каньон находится в осевой карстовой области западного Кавказа, на территории республики Адыгея, в северной части карстового плато Черногорье [16]. Представляет собой сложную систему залов и наклонных галерей общей длиной 1,2 км и вертикальной амплитудой около 350 м. Пещера заложена в толстослоистых органогенных известняках юрского возраста. Высота входа над уровнем моря около 1000 м. Образцы из пещеры Каньон делятся на два типа. Отложения первого типа представлены плотными слоистыми глинами светло-желтого цвета, с оранжевыми прослойками мощностью 1–3 мм. Образец отобран с пола галереи на верхнем сухом уровне пещеры. Мощность отложений 0,7 м. Глинистая фракция менее 0,002 мм составляет 3%. Второй тип представлен однородной, тонкозернистой, пластичной глиной, желтовато-коричневого цвета. Образец отобран из околосифонной, периодически затапливаемой части зала среднего уровня в дальней части пещеры. Мощность отложений более 4 м. В сухом состоянии по трещинам наблюдается ожелезнение.

Пещера Ручейная находится на хребте Алек на территории Сочинского района Краснодарского края [16]. Пещера субвертикального типа, для которой характерно чередование серии вертикальных колодцев и низких меандрирующих галерей протяженностью около 900 м. Вертикальная амплитуда составляет 500 м. Высота входа над уровнем моря 880 м. Пещера Ручейная является частью обширной спелеосистемы, включающей пещеру Заблудших и Школьную, которые имеют собственные входы. Пещера заложена в брекчированных слоистых известняках юрского возраста. Образцы глинистых отложений отобраны из небольших залов в обводненной

горизонтальной части. Осадки отлагались при более высоком, чем современный, уровне водотока и периодически смываются в паводок. Наблюдаемая мощность не более 0,2–0,3 м. Представлены однородным пластичным осадком темно-коричневого цвета.

Пещера Крубера (Воронья) находится в горном массиве Арабика, на территории республики Абхазия. Пещера субвертикального типа представляет собой череду вертикальных колодцев, соединенных галереями. Вертикальная амплитуда составляет более 2,1 км при общей протяженности (для нескольких совмещенных вертикальных систем) более 13 км. Пещера заложена в юрских известняках. Высота входа над уровнем моря составляет 2250 м. Образцы из пещеры Крубера отобраны со стен на глубине 400, 800 и 1400 м и представлены тонко- мелкозернистыми осадками, цвет которых изменяется от светло-коричневого до светло-желтого. В отобранных образцах наблюдаются мелкие обломки органического вещества и пород размером до 1 мм.

Пещера Каскадная находится на плато Ай-Петри, Крым и представляет собой вертикальную спелеосистему суммарной длиной 980 м и вертикальной амплитудой 400 м [16]. Пещера заложена в юрских рифовых известняках. Высота входа 1240 м над уровнем моря. Образцы отобраны с пола обвального зала в донной части пещеры. Отложения — однородные пластичные, поскольку расположены в пределах досягаемости брызг маломощного вертикального водотока и представлены мелкозернистыми глинами коричневого цвета.

Образцы осадков из воклюза — источника на р. Цукара (Кавказ, Абхазия) представлены глиной голубоватого цвета. Глина — однородная пластичная тонкозернистая.

Методика геохимических и минералогических исследований. Гранулометрический состав глинистых отложений пещер определялся ареометрическим методом, путем измерения плотности суспензии ареометром в процессе ее отстаивания. Гранулометрический состав образца определялся по весовому содержанию в нем частиц различной крупности, выраженному в процентах по отношению к весу сухого образца, взятого для анализа.

Для определения минерального состава глинистых отложений пещер использовался рентгенофазовый анализ. Минеральный состав определялся методом внутреннего стандарта на приборе ДРОН-6 в ЦЛ ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского и ДРОН-2 в рентгеновской лаборатории геологического факультета СПбГУ. В качестве стандарта использовался кварц. Съемка производилась на Со-излучении, при силе тока 20 мА и напряжении 32 кВ, со скоростью 2е/с. Для съемки использовались ориентированные образцы. Наличие и состав смешанослойных образований определялось съемкой образцов, насыщенных этиленгликолем.

В образцах методом РФА определено содержание порообразующих элементов, а также редких рассеянных элементов методом ICP-MS в ЦЛ ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского. Валовый состав глинистой фракции и состав отдельных минеральных индивидов слоистых силикатов определены в кристаллохимической лаборатории ИГЕМ РАН на микронзонде JEM-100С.

Аномальные значения для церия, европия и тетрадного эффекта лантаноидов рассчитаны по модифицированным формулам [17]:

$$\text{Ce/Ce}^* = \sqrt{(\text{Ce}/10^{0,5\log\text{La}+0,5\log\text{Pr}})},$$

$$\text{Eu/Eu}^* = \sqrt{(\text{Eu}/10^{0,5\log\text{Sm}+0,5\log\text{Gd}})},$$

$$\text{TE}_1 = \sqrt{(\text{Ce}/10^{0,67\log\text{La}+0,33\log\text{Nd}}) + \sqrt{(\text{Pr}/10^{0,33\log\text{La}+0,67\log\text{Nd}}) - 1.}$$

Результаты. Выводы гранулометрического анализа свидетельствуют о том, что в изученных пещерах глинистые отложения характеризуются одномодальным распределением частиц различной размерности с преобладанием фракции размером 2–50 мкм. Однако по содержанию глинистой фракции (< 2 мкм) и степени асимметричности кривой распределения гранулометрических фракций можно выделить две разновидности отложений: алевриты и глинистые алевриты (табл. 1, рис. 2). Для алевритов характерно преобладание узкого класса фракции размером 2–10 мкм (50–75%) и незначительная доля глинистой фракции 3–4%. Глинистые алевриты характеризуются преобладанием фракции более широкого диапазона размерности, в среднем 70–80% образца сложены фракцией 2–50 мкм, а доля глинистой фракции составляет 10–16%.

Таблица 1. Гранулометрический состав глинистых отложений пещер, %

обр.	250–100 мкм	100–50 мкм	50–10 мкм	10–2 мкм	<2 мкм
1	0,2	12	28,7	55,8	3,2
2	0,7	17,5	35,2	33,6	12,9
3	0,2	13,8	41,1	36,2	10,6
4	0,2	11,1	33,8	50,2	4,7
5	1,2	13	14,4	68,2	3,2
6	0,5	22,1	35,5	34,8	16,4

Примечание. Образцы: 1, 2 — пещера Каньон; 3, 4 — пещера Шульган-Таш; 5 — пещера Крубера; 6 — пещера Каскадная.

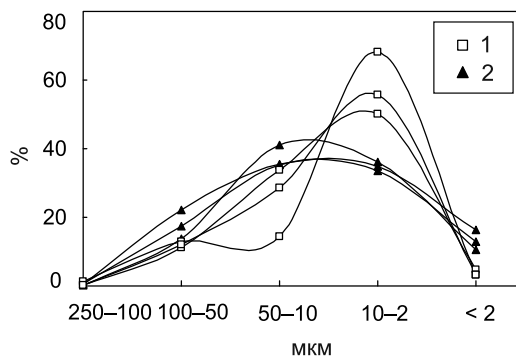


Рис. 2. Гранулометрический состав глинистых отложений пещер

Условные обозначения: 1 — алеврит, 2 — глинистый алеврит.

Минеральный состав глинистой фракции был определен рентгенофазовым анализом (рис. 3). Хлорит на дифрактограммах характеризуется основным рефлексом 14,2 Å. Каолинит определяется по основному рефлексу 7,1 Å. На полученных рентгенограммах некоторые базальные пики каолинита и хлорита совмещены. Базальные рефлексы, по которым были определены каолинит и хлорит имеют следующие значения: 14,2 (хлорит (001)); 7,1 (каолинит (001), хлорит (002)); 4,7 (хлорит (003)); 3,57 (хлорит (004), каолинит (002)) Å.

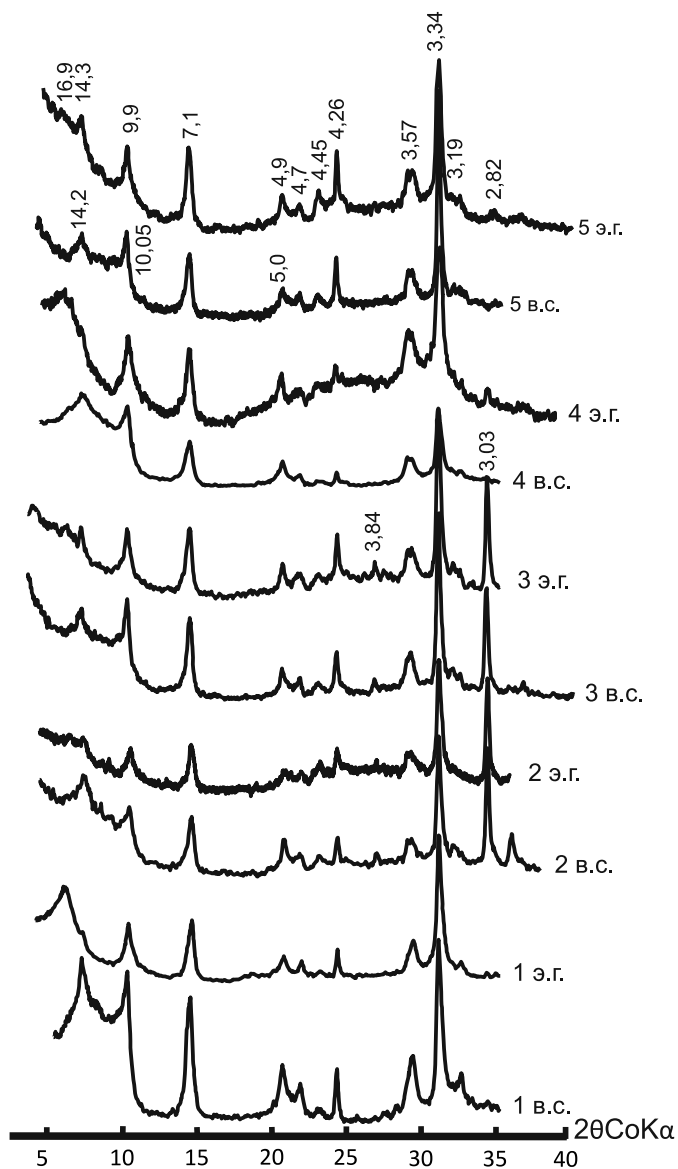


Рис. 3. Рентгенограммы для образцов глинистой фракции, выделенной из пещерных осадков:

1 — образцы глины вклюд р. Цукара; 2–3 — образцы из пещеры Крубера; 4 — образцы из пещеры Шульган-Таш; 5 — образцы из пещеры Каньон; в.с. — воздушно-сухой образец, э.г. — образец после насыщения этиленгликолем.

Смешанослойное образование иллит-сметтит резко преобладает среди слоистых алюмосиликатов. Оно идентифицируется на дифрактограммах воздушно-сухих образцов по рефлексам: 10,00 (001), 5,00 (002), 3,34 — данный рефлекс относится к иллит-сметтиту (003) и кварцу. На дифрактограммах, насыщенных этиленгликолем межплоскостные расстояния смешанослойного образования иллит-сметтит

смещаются к 9,7–9,9 (001), 5,07 (002), 3,34 (003). Неупорядоченная структура смешанослойного образования выявляется по нецелочисленной серии базальных рефлексов в воздушно-сухих образцах. Минерал группы смектита был установлен по базальному рефлексу от 14,0 до 14,2 Å природного воздушно-сухого ориентированного препарата. При насыщении этиленгликолем наблюдается сдвиг рефлекса в сторону меньших углов к 16,2–16,9 Å.

Минеральный состав глинистой фракции изученных образцов различается незначительно, преобладают кварц и слоистые алюмосиликаты (табл. 2). В некоторых образцах встречаются кальцит, полевой шпат, гидроксиды железа. Слоистые алюмосиликаты представлены каолинитом, хлоритом, смектитом и смешанослойным образованием иллит-смектит, в то же время в составе изученных образцов смешанослойной фазы хлорит-смектит не обнаружено. Одним из главных минералов глинистой фракции, кроме слоистых алюмосиликатов, является кварц. В глинистой фракции пещеры Крубера помимо кварца присутствует кальцит.

Таблица 2. Содержание минеральных фаз в глинистой фракции из пещерных осадков

Образец	Иллит-смектит	Хлорит	Каолинит	Смектит	Кварц	Кальцит	Гидроокислы железа
1	+++	+	+	+	+++	–	+
2	+++	+	+	–	+++	++	–
3	+++	+	+	+	+++	++	+
4	+++	+	+	+	+++	+	–
5	+++	+	+	+	+++	–	–
6	+++	+	+	+	+++	–	–
7	+++	+	+	+	+++	–	–
8	+++	+	+	–	+++	–	–
9	+++	+	+	–	+++	–	–
10	+++	+	+	+	+++	–	–

Примечание. Образцы: 1–4 — пещера Крубера; 5, 6 — пещера Шульган-Таш; 7, 8 — пещера Каньон, 9 — глина из воклюза р. Цукара, 10 — пещера Каскадная.

Результаты геохимического исследования пещерных глинистых отложений показали, что в целом составы пещерных осадков близки типичным тонкозернистым осадочным породам типа NASC или PAAS [18]. Наиболее значительные отличия заключаются в повышенном содержании в пещерных осадках CaO и соответственно уменьшающемся — Al₂O₃, Na₂O и K₂O (рис. 4). В то же время валовый химический состав отдельных образцов может значительно различаться (табл. 3). Наиболее заметные вариации наблюдаются в содержании CaO, MgO и SiO₂. Глинистые отложения пещеры Крубера характеризуются высокими содержаниями CaO (до 43%) и MgO (до 21%) при больших потерях при прокаливании (ппп > 20%). Одновременно для этих осадков характерно наиболее низкое содержание SiO₂ (менее 50%), содержание Al₂O₃ уменьшается до 10% (рис. 5). Наиболее вероятно, что причиной таких вариаций является примесь карбонатов Ca и Mg, что отмечалось при описании результатов минералогических исследований. Для глинистых отложений пещер Ручейная и частично Сумган-Кутук характерно повышенное содержание SiO₂ (более 70%) и низкое Al₂O₃ и MgO, что свидетельствует о большей доле кварца в этих осадках по сравнению с другими.

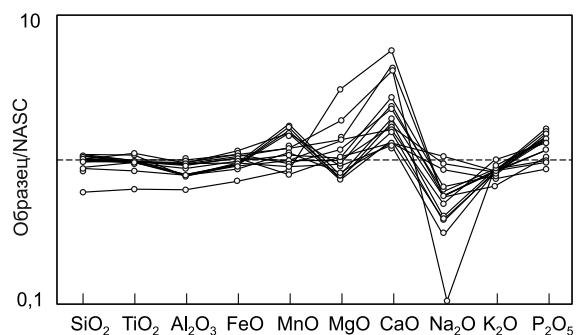


Рис. 4. Спектры содержания порообразующих компонентов для глинистых отложений пещер

Таблица 3. Химический состав пещерных отложений и выделенной из них глинистой фракции, мас. % (массовые проценты)

Обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	сумма	ппп
1	59,89	1,02	18,96	7,90	0,16	4,26	3,45	0,30	3,78	0,28	100	10,21
2	48,29	0,72	11,84	5,39	0,11	4,03	26,37	0,39	2,64	0,22	100	21,50
3	22,70	0,40	7,33	3,31	0,08	21,12	42,88	0,37	1,64	0,18	100	36,59
4	45,76	0,85	15,60	6,69	0,15	7,11	20,71	0,01	2,86	0,28	100	21,79
5	66,63	0,96	16,52	6,99	0,07	2,43	2,26	1,37	2,62	0,15	100	7,34
6	65,91	0,95	16,15	6,98	0,11	2,19	3,85	1,09	2,54	0,22	100	8,31
7	63,10	0,98	16,99	5,95	0,09	1,95	7,62	0,39	2,52	0,40	100	11,70
8	65,36	1,26	17,40	8,80	0,26	1,84	2,11	0,11	2,53	0,32	100	7,91
9	63,04	0,91	14,56	6,27	0,13	2,36	9,61	0,52	2,24	0,37	100	10,61
10	60,21	0,96	17,78	7,80	0,10	3,08	6,68	0,44	2,80	0,16	100	9,85
11	75,34	0,99	11,79	4,93	0,14	1,47	2,27	0,89	2,06	0,12	100	5,75
12	71,58	0,93	11,55	5,96	0,35	1,37	4,91	0,38	2,64	0,33	100	7,13
13	72,18	0,94	12,12	5,67	0,32	1,19	4,29	0,20	2,73	0,34	100	6,70
14	75,06	1,19	11,30	5,60	0,26	1,17	2,45	0,18	2,49	0,30	100	5,19
15	73,23	1,00	12,10	5,74	0,28	1,27	3,20	0,17	2,58	0,44	100	5,75
16	56,11	1,03	24,74	7,88	0,11	4,64	1,62	0,27	3,60	-	100	-
17	54,02	1,08	20,62	7,31	0,18	3,76	8,79	0,52	3,72	-	100	-
18	52,38	1,10	24,75	8,47	0,15	4,70	4,89	0,16	3,39	-	100	-
19	54,61	1,10	25,26	8,41	0,13	4,65	2,61	0,03	3,21	-	100	-
20	58,49	1,06	24,38	8,65	0,10	3,06	1,30	0,01	2,94	-	100	-
21	50,54	0,85	21,77	8,78	0,11	3,28	9,94	1,28	3,44	-	100	-
22	56,18	0,93	23,28	6,41	0,05	2,56	6,47	0,66	3,47	-	100	-
23	58,69	1,07	26,41	6,66	0,13	2,88	0,80	0,25	3,11	-	100	-
24	66,31	0,74	20,06	5,49	0,18	2,45	1,08	0,30	3,40	-	100	-
25	69,38	0,96	16,30	5,69	0,01	2,30	1,62	0,99	2,75	-	100	-
26	61,48	1,08	20,73	8,79	0,17	1,61	3,02	0,18	2,95	-	100	-

Примечание. Образцы: 1–15 — пещерные отложения; 16–26 — глинистая фракция. Образцы: 1–4, 16–19 — пещера Крубера (Воронья); 5, 6, 20, 21 — пещера Шульган-Таш (Капова); 7, 8, 22, 23 — пещера Каньон; 9–11 — пещера Сумган-Кутук; 12–15, 24, 25 — пещера Ручейная; 26 — пещера Каскадная. Состав пещерных отложений определен РФА в ЦЛ ВСЕГЕИ и приведен к 100% без учета потери при прокаливании. Состав глинистой фракции определен площадными микронзондовыми замерами JEM-100С в кристаллохимической лаборатории ИГЕМ РАН.

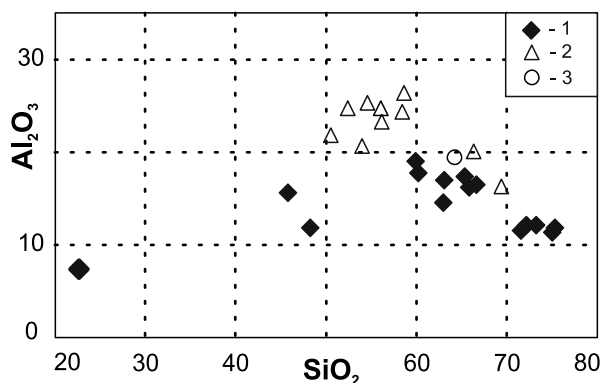


Рис. 5. Диаграмма SiO_2 — Al_2O_3 для пещерных отложений и выделенной из них глинистой фракции

Условные обозначения: 1 — глинистые отложения пещер; 2 — глинистая фракция пещерных отложений; 3 — NASC.

В отличие от состава валовых образцов вариации химического состава выделенной из них глинистой фракции значительно меньше. Фигуративные точки составов глинистой фракции образуют компактное поле и отличаются от NASC повышенным содержанием Al_2O_3 и пониженным SiO_2 . Состав глинистой фракции из пещеры Ручейная (как и валовые образцы) характеризуется повышенным содержанием SiO_2 , что, вероятно, обусловлено присутствием не только аллотигенного кварца, но и формированием аутигенной генерации этого минерала. В то же время состав глинистой фракции из пещеры Крубера не отличается от других образцов, что свидетельствует о наличии аллотигенных карбонатов в валовой пробе осадка, но отсутствии значимого количества аутигенных карбонатов в составе глинистой фракции.

Главные минеральные фазы глинистой фракции из пещерных осадков представлены кварцем и смешанослойным иллит-сметкитовым образованием. Микронзондовый анализ состава смешанослойного образования (табл. 4) позволяет выделить две разновидности — с низким содержанием Na_2O (<0,5%) и высоким (>3,5%). В целом для этой фазы характерно высокое содержание K_2O и значительные вариации CaO и SiO_2 . Составы железо-магнезиальных слоистых алюмосиликатов резко различаются, так, если хлорит представлен магнезиальной разновидностью с содержанием MgO около 30% и FeO^* 6%, то смектит наоборот содержит FeO^* в среднем около 30%, а MgO 5,6%.

Спектры распределения редкоземельных элементов в глинистых отложениях пещер схожи между собой (табл. 5, рис. 6) и характеризуются повышенными значениями легких и средних лантаноидов по отношению к тяжелым ($\text{La/Lu}=8$), а также отрицательной аномалией европия ($\text{Eu/Eu}^*=0,83$). Суммарное содержание лантаноидов в глинистых отложениях пещер варьирует от 101 мкг/г до 242 мкг/г, при среднем содержании 187 мкг/г. Спектр распределения РЗЭ и валовые концентрации близки NASC и в целом незначительно отличаются повышенным содержанием средних лантаноидов.

Спектры распределения лантаноидов в глинистой фракции из пещерных отложений схожи со спектром распределения РЗЭ в валовой пробе осадка, лишь незначительно отличаются более высокими концентрациями (рис. 7). Суммарное содержание

Таблица 4. Химический состав глинистых минералов, мас. %

Обр.	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	49,79	58,53	55,04	45,30	31,23	27,17	31,93	34,64
TiO ₂	0,26	0,20	0,36	–	–	7,58	–	0,33
Al ₂ O ₃	26,41	24,14	25,79	29,40	27,43	19,99	24,00	22,11
FeO	3,86	5,62	2,77	3,40	5,89	31,78	27,33	33,45
MnO	–	–	–	–	–	2,42	–	0,53
MgO	4,46	5,35	3,98	5,79	29,05	4,59	7,28	5,01
CaO	8,05	1,06	1,38	3,79	0,51	3,61	3,77	0,80
Na ₂ O	0,47	0,29	5,26	3,72	4,91	1,53	4,24	0,32
K ₂ O	6,70	4,83	5,42	8,61	0,99	1,31	1,44	2,82
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100

Примечание. Образцы: 1–4 — иллит-сметитовое смешанослойное образование; 5 — хлорит; 6–8 — смектит.

Таблица 5. Содержание лантаноидов в глинистых отложениях пещер и выделенной из них глинистой фракции, мкг/г

Эл.	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12
La	40,9	31,8	21,4	50,1	49,8	49,9	46,5	37,2	39,7	67,8	58,9
Ce	83,6	59,2	38,7	97,1	104,0	90,0	84,3	73,8	76,8	133,0	114,0
Pr	9,42	7,52	4,94	11,40	11,61	9,84	10,10	8,76	8,55	14,30	13,60
Nd	35,1	28,3	18,7	42,9	39,8	36,5	39,2	34,5	33,0	55,9	52,1
Sm	7,07	5,41	3,59	8,97	8,66	8,17	8,71	7,48	7,38	11,10	9,84
Eu	1,53	1,25	0,84	1,94	1,93	1,35	1,50	1,33	1,18	2,16	1,83
Gd	6,82	5,64	3,89	8,52	8,05	7,06	7,13	5,98	5,85	9,64	8,43
Tb	1,04	0,83	0,59	1,25	1,17	1,00	1,07	0,88	0,90	1,41	1,26
Dy	6,25	4,79	3,26	7,31	6,96	5,74	6,34	5,18	4,93	7,77	6,80
Ho	1,29	0,97	0,67	1,54	1,46	1,02	1,16	0,93	0,87	1,31	1,26
Er	3,74	2,85	2,04	4,60	4,21	3,91	4,15	3,18	3,28	5,04	4,61
Tm	0,535	0,395	0,280	0,652	0,610	0,680	0,735	0,570	0,589	0,890	0,809
Yb	3,46	2,53	1,75	4,09	3,69	4,16	3,92	3,06	3,27	4,95	4,61
Lu	0,546	0,395	0,286	0,652	0,622	0,410	0,370	0,330	0,360	0,430	0,430
Eu/Eu*	0,82	0,83	0,83	0,82	0,84	0,74	0,76	0,78	0,74	0,80	0,78
Ce/Ce*	1,02	0,96	0,95	0,99	1,02	0,99	0,97	0,99	1,00	1,02	0,99
La/Lu	7,77	8,37	7,76	7,98	8,31	12,63	13,04	11,70	11,45	16,37	14,22
TE ₋₁	1,02	0,97	0,96	0,99	1,08	0,96	0,94	0,98	0,98	0,98	0,98
TE ₋₃	0,95	0,94	0,95	0,92	0,92	0,99	1,00	1,00	1,03	1,03	0,99
TE ₋₄	0,95	0,94	0,91	0,94	0,92	1,30	1,33	1,27	1,25	1,38	1,34

Примечание. Образцы: 1–6 — пещерные отложения, 7–12 — глинистая фракция. Образцы: 1–3, 7, 8 — пещера Крубера; 5, 11 — пещера Каньон; 6, 12 — пещера Каскадная; 9, 10 — пещера Шульган-Таш. TE_{-n} — величина тетрад-эффекта для n-тетрады. Содержания РЗЭ определены ICP MS в ЦЛ ВСЕГЕИ.

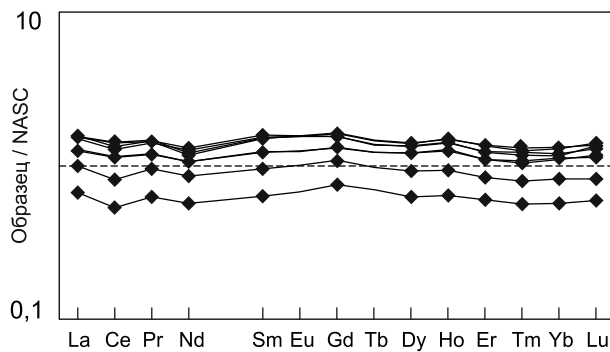


Рис. 6. Распределение редкоземельных элементов в глинистых отложениях пещер

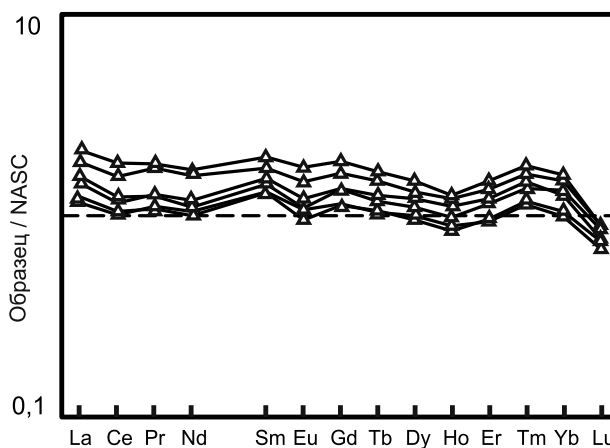


Рис. 7. Распределение редкоземельных элементов в глинистой фракции пещерных отложений

РЗЭ в глинистой фракции варьирует от 183 мкг/г до 315 мкг/г, при этом среднее содержание составляет 233 мкг/г. Как и валовые образцы, глинистая фракция обогащена легкими РЗЭ ($La/Lu=13$) и характеризуется отрицательной аномалией европия ($Eu/Eu^*=0,77$). В то же время в области тяжелых лантаноидов наблюдается ярко проявленный тетрад-эффект типа «М» ($TE_4=1,36$), который не выражен для других тетрад ($TE_1=0,97$, $TE_3=1,01$). По сравнению с NASC в глинистой фракции также повышены концентрации средних лантаноидов, особенно Sm. Вероятно, что высокие концентрации Sm создают эффект европиевой отрицательной аномалии относительно NASC.

Обсуждение результатов

Глинистые отложения из пещер Урала, Кавказа и Крыма представлены двумя разновидностями осадков: алевритами и глинистыми алевритами. Обе разновидности осадков встречаются во всех пещерах и характеризуют дифференцированность условий

осадконакопления и микрофациальные различия седиментации в объеме одной пещеры. Осадки характеризуются модальным распределением гранулометрического состава. В алевритах более 50% объема осадка сложено фракцией 2–10 мкм, при этом количество глинистой фракции не превышает 3–4%. Глинистые алевриты на 70% сложены фракцией 2–50 мкм, но при этом содержание глинистой фракции достигает 16%. Таким образом, несмотря на крайне низкое содержание глинистой фракции в алевритах для них характерно преобладание узкого класса более тонкоразмерной фракции по сравнению с глинистыми алевритами. Такое несоответствие может быть связано, как с особенностями седиментации при скорости течения менее 0,1 см/сек, так и с коагуляцией глинистых частиц в минерализованных карстовых водах.

Минеральный состав глинистой фракции для алевритов и глинистых алевритов из пещер различных регионов практически идентичен (см. табл. 2). Главные минеральные фазы представлены кварцем и смешанослойным образованием иллит-смектит. В незначительном количестве присутствуют каолинит, хлорит, смектит. В состав глинистой фракции входит ассоциация минералов размерностью менее 2 мкм, которая представляет собой аутигенную компоненту, следовательно, сходство минерального состава глинистой фракции пещерных отложений из разных регионов, свидетельствует о том, что преобладание высококалийных смешанослойных минералов является отражением главных особенностей аутигенной минералогии зоны гипергенеза в условиях обильной увлажненности и активной денудации. При этом минеральный состав аутигенной компоненты мало зависит от состава окружающих пород, но определяется условиями выветривания.

Химический состав глинистых отложений пещер в целом образует компактное поле (рис. 8), на которое накладывается два тренда. Первый характеризуется повышением содержания CaO, увеличением п.п.п. и частично MgO, что обусловлено вариациями содержания аллотигенных карбонатных минералов. Такой тренд наиболее ярко прослеживается в образцах из пещеры Крубера. Второй тренд характеризуется увеличением SiO₂ и обусловлен увеличением доли кварца, как в валовом составе осадков, так и в составе глинистой фракции и характерен для относительно молодых подземных отложений из пещер Сумган-Кутук и Ручейная, связанных с активными современными водотоками. Химический состав глинистой фракции также образует компактное поле, которое отличается от состава валовых образцов повышенным содержанием Al₂O₃. Отсутствие в глинистой фракции карбонатов обуславливает отсутствие вариаций содержания CaO, в то же время тренд вариаций SiO₂ сохраняется.

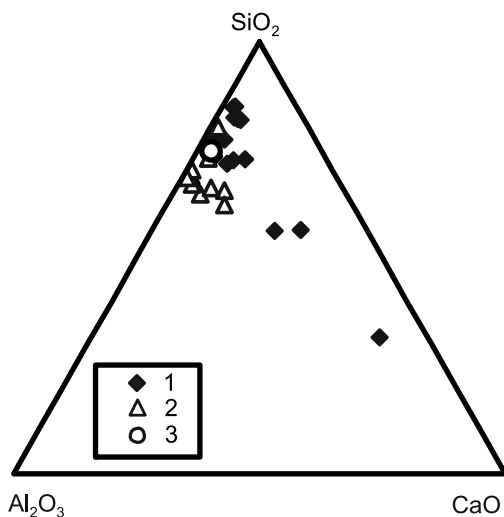


Рис. 8. Треугольная диаграмма SiO₂—Al₂O₃—CaO для пещерных отложений и выделенной из них глинистой фракции

Условные обозначения: 1 — глинистые отложения пещер; 2 — глинистая фракция пещерных отложений; 3 — NASC.

Таким образом, результаты исследований химического состава пещерных осадков и состава выделенной из них глинистой фракции свидетельствует о том, что кварц и слоистые алюмосиликаты глинистой фракции относятся к аутигенной компоненте осадков, а карбонаты в осадках — к терригенной. Минимальный размер для частиц терригенной природы ограничен следствием из закона Эри, который определяет соотношение между весом переносимой частицы и скоростью влекущего потока. Современная седиментология ограничивает «предел окатанности», т. е. минимальный размер, при котором дальнейших изменений в форме и размере кварцевых частиц не происходит, — не менее 50 мкм [19, 20] и следовательно, терригенная компонента глинистой фракции (менее 2 мкм) не должна иметь изометрических очертаний, но должна быть представлена угловатыми обломочными частицами. Электронномикроскопическое исследование образцов выделенной глинистой фракции не выявляет таких частиц, что может быть дополнительным критерием для отнесения кварца из глинистой фракции к аутигенной компоненте пещерных осадков.

Содержание и распределение лантаноидов в глинистых отложениях пещер мало отличаются от постархейских тонкозернистых осадочных пород [18]. Распределение лантаноидов в глинистой фракции, повторяет в целом спектры для валовых образцов отложений, характеризуется ярко выраженным тетрад-эффектом М-типа для четвертой тетрады ($TE_4 = 1,36$), при отсутствии тетрад-эффекта для легких и средних лантаноидов ($TE_1 = 0,97$, $TE_3 = 1,01$).

Тетрадный эффект обусловлен существованием комплексных соединений редких земель в водной среде. При образовании комплексного иона связь между центральным ионом и лигандами приобретает ковалентный характер. Распределение лантаноидов при этом не полностью контролируется зарядом и радиусом иона, но проявляется тетрадный эффект их фракционирования. Для редкоземельных элементов встречаются сложные комплексы, где лантаноиды находятся как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации [21, 22]. Были выделены два типа тетрад-эффекта W и M, причем в морской воде, грунтовых водах и осадочных породах обнаруживается тетрад-эффект W-типа [23, 24], тогда как тетрад-эффект M-типа встречается обычно в высоко эволюционированных гранитоидных системах на поздних стадиях дифференциации [25, 26].

Экспериментальные исследования сорбции РЗЭ глинами [27] свидетельствуют о том, что тетрад-эффект возникает при формировании гидратированных комплексов, где лантаноиды занимают внутреннюю область. Сорбция таких комплексов глинистыми минералами возможна в кислых (и нейтральных) условиях. Это связано с формированием вокруг поверхности глинистых минералов двойного электрического слоя, когда на отрицательно заряженную поверхность глинистой частицы адсорбируются гидратированные катионы [28]. Однако практически все геологические объекты, для которых описан тетрад-эффект в распределении лантаноидов, характеризуются его наибольшим проявлением для первой тетрады и прогрессивным уменьшением для тяжелой части спектра РЗЭ. Эксперименты по сорбции глинами лантаноидов в широком диапазоне концентраций и рН также свидетельствуют о том, что наибольший эффект достигается для первой тетрады, а минимальный — для четвертой [27, 29]. В то же время результаты экспериментов по сорбции РЗЭ микробными сообществами [30] показали, что изменение рН от 2,5 до 4 приводит к уменьшению тетрад-эффекта в области легких лантаноидов и одновременно к увеличению этого

эффекта для тяжелых РЗЭ. Примечательно, что коэффициенты сорбции на поверхности бактерий для РЗЭ четвертой тетрады в несколько раз больше, чем для остальных лантаноидов [30]. Таким образом, можно предположить, что особенности распределения РЗЭ в глинистой фракции пещерных отложений свидетельствуют об активном участии бактерий в аутигенном минералообразовании, которое происходило в умеренно кислых обстановках. Близкий характер распределения РЗЭ отмечается для бактериальных сообществ из субаэральных континентальных обстановок [31], в то же время морские осадки заметно различаются [32].

Результаты исследований не позволяют локализовать область формирования аутигенной компоненты осадка, была ли это дневная поверхность или образование глинистых минералов происходило в месте отложения осадков, в подземной полости при отсутствии солнечного освещения. С одной стороны, низкая скорость течения воды в горизонтальных пещерах может обеспечить условия для образования аутигенной компоненты осадка непосредственно в карстовой полости. Однако, с другой стороны, не были выявлены различия в гранулометрическом и минеральном составах образцов из горизонтальных и вертикальных пещер, что может свидетельствовать об отложении в пещерах глинистых минералов образованных в зоне выветривания и мобилизации вещества на дневной поверхности. Эпизодические определения рН в подземных водотоках исследованных пещер не выявляют различий между ними и атмосферными осадками. Кислотность подземных карстовых вод в исследованных пещерах варьирует от 5 до 6,5, тогда как для появления тетрад-эффекта в глинистых минералах необходимы более кислые условия.

Заключение

Результаты комплексного изучения тонкозернистых осадков из пещер Урала, Кавказа и Крыма позволяют выделить некоторые важные особенности. Минеральный состав глинистой фракции пещерных осадков определяется аутигенными кварцем и слоистыми алюмосиликатами в примерно равных соотношениях. Среди глинистых минералов резко преобладают высококалиевые минералы, которые представлены смешанослойным иллит-сметитовым образованием. Химический состав пещерных тонкозернистых осадков мало отличается от постархейских глинистых сланцев, однако глинистая фракция, выделенная из них характеризуется ярко выраженным тетрад-эффектом М-типа для четвертой тетрады. Такое распределение лантаноидов связано с активным участием бактериальных сообществ в аутигенном минералообразовании

* * *

Авторы признательны за помощь в работе В. Тишину, Т. Ковалевой, Е. Венскому, В. Травину, А. Коротаеву, О. Соболю, Д. Пешехонову, администрации Башкирского и Сочинского национальных парков. Неоценимую помощь в рентгеноструктурных исследованиях оказали Э. А. Гойло и В. Ф. Сапега.

Литература

1. Plotnick R. E., Kenig F., Scott A. C., Glasspool I. J., Eble C. F., Lang W. J. Pennsylvanian paleokarst and cave fills from northern Illinois, U. S. A.: a window into late Carboniferous environments and landscapes // *Palaios*. 2009. Vol. 24. P. 627–737.

2. Горбунова К. А., Максимович Н. Г. Закономерности распространения карста в Пермской области // Инженерная геология карста: Докл. междунар. симпоз. Пермь. 1993. Т. 2. С. 108–111.
3. Bosch R. F., White W. B. Lithofacies and transport of clastic sediments in karstic aquifers // Studies of cave sediments: Physical and chemical records of paleoclimate / eds I. D. Sasowsky, J. Mylroie. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. P. 1–22.
4. Максимович Г. А. Основные стадии развития многоэтажных горизонтальных карстовых пещер в известняках и гипсах // Dritter Internationaler Kongress fur Spelaologie. Wien, 1963. Bd II. S. 85–90.
5. Fornós J. J., Clemmensen L. B., Gómez Pujol L., Murray A. S. Late Pleistocene carbonate aeolianites on Mallorca, Western Mediterranean: a luminescence chronology // Quat. Sci. Rev. 2009. Vol. 28. P. 2697–2709.
6. Молоштанова Н. Е., Максимович Н. Г., Дублянский В. Н., Мавлюдов Б. П., Назарова У. В. Отложение // Кунгурская Ледяная пещера: опыт режимных наблюдений / под ред. В. Н. Дублянского. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
7. Tsirambides A. The sedimentology of the bear cave of Almopia speleopark (Pella, Macedonia, Greece) // Sci. Annals, School Geology. 2006. A. U. Th. 98. P. 75–77.
8. Polyak V. J., Guven N. Clays in Caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico // Journal of Cave and Karst Studies. 2000. Vol. 62. P. 23–32.
9. Osborne R. Petrography of Lithified Cave Sediments // 13th International Congress of Speleology Brasília DE, 15–22 de julho de 2001. P. 115–119.
10. Hellstrom J. C., McCulloch M. T. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem // EPSL. 2000. Vol. 179. P. 287–297.
11. Perrin C., Prestimonaco L., Servelle G., Tilhac R., Maury M., Cabrol P. Aragonite–Calcite Speleothems: Identifying Original and Diagenetic Features // Journal of Sedimentary Research. 2014. Vol. 84. P. 245–269.
12. Knudsen M., Jacobsen B. H., Riisager P., Olsen J., Seidenkrantz M. Evidence of Suess solar-cycle bursts in subtropical Holocene speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records // The Holocene. 2012. Vol. 22. P. 597–602.
13. Dandurand G., Maire R., Ortega R., Devès G., Lans B., Morel L., Perroux A., Vanara N., Bruxelles L., Jaillet S., Billy I., Martinez Ph., Ghaleb et François Valla B. X-ray fluorescence microchemical analysis and autoradiography applied to cave deposits: speleothems, detrital rhythmites, ice and prehistoric paintings // Géomorphologie: relief, processus, environnement. 2011. Vol. 4. P. 407–426.
14. Osborne R. A. L. Transactions of the British Cave Research Association Evidence for two phases of Late Palaeozoic karstification, cave development and sediment filling in south-eastern Australia // CAVE AND KARST SCIENCE. 1995. Vol. 22.
15. White W. B. Cave sediments and paleoclimate // Journal of Cave and Karst Studies. 2007. Vol. 69. P. 76–93.
16. Шакур Ю. А. Перечень классифицированных пещер ЦСТЭ. М., 1989.
17. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63. N 3/4. P. 489–508.
18. Taylor S. R., McLennan S. M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 315 p.
19. Романовский С. И. Физическая седиментология. Л.: Недра, 1984. 260 с.
20. Шванов В. Н., Фролов В. Т., Сергеева Э. И. и др. Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов. СПб.: Недра, 1998. 352 с.
21. Byrne R. H., Li B. Comparative complexation behaviour of the rare earths // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59. P. 4575–4589.
22. Kawabe I. Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic-radii and refined spin-pairing energy theory // Geochem. J. 1992. Vol. 26. P. 309–335.
23. Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // Geochim. J. 1979. Vol. 13. P. 19–22.
24. Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. Central Japan // Chem. Geol. 2002. Vol. 184. P. 311–335.
25. Jahn B., Wu F., Capdevila R. et al. Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wodue and Baerzhe granites from the Great Xingán Mountains in NE China // Lithos. 2001. Vol. 59. P. 171–198.
26. Wu F., Sun D., Li H. et al. Tetrad effect in pattern of REE in pegmatite and granite of S. Dakota // Chem. Geol. 2002. Vol. 187. P. 143–173.
27. Takahashi Y., Tada A., Kimura T., Shimizu H. Formation of outer- and inner-sphere complexes of lanthanide elements at montmorillonite—water interface // Chem. Lett. 2000. P. 701–702.

28. Соколов В. Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 9. С. 59–65.
29. Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // *Chemical Geology*. 2002. Vol. 182. P. 57–68.
30. Takahashi Y., Chatellier X., Hattori K., Kato K., Fortin D. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats // *Chemical Geology*. 2005. Vol. 219. P. 53–67.
31. Watanabe Y., Martini J. E., Ohmoto H. Geochemical evidence for terrestrial ecosystems 2.6 billion years ago // *Nature*. 2000. Vol. 408. P. 574–578.
32. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Недра, 2006. 360 с.

References

1. Plotnick R. E., Kenig F., Scott A. C., Glasspool I. J., Eble C. F., Lang W. J. Pennsylvanian paleokarst and cave fills from northern Illinois, U.S.A.: a window into late Carboniferous environments and landscapes. *Palaios*, 2009, vol. 24, pp. 627–737.
2. Gorbunova K. A., Maksimovich N. G. Zakonomernosti rasprostraneniia karsta v Permskoi oblasti. Inzhenernaia geologiya karsta [Regularities in distribution of karst in the Perm region. Karst engineering geology]. *Dokl. mezhdunar. simpoz.-Perm' [Reports of international symposium. Perm]*, 1993, vol. 2, pp. 108–111. (In Russian)
3. Bosch R. F., White W. B. Lithofacies and transport of clastic sediments in karstic aquifers. *Studies of cave sediments: Physical and chemical records of paleoclimate*. Eds I. D. Sasowsky, J. Mylroie. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004, pp. 1–22.
4. Maksimovich G. A. Osnovnye stadii razvitiia mnogoetazhnykh gorizontalnykh karstovykh peshcher v izvestniakakh i gipsakh [Main stages of development of multi-storey horizontal karst caves in limestones and gypsum]. *Dritter Internationaler Kongress fur Spelaologie*. Wien, 1963. Bd II. S. 85–90. (In Russian)
5. Fornós J. J., Clemmensen L. B., Gómez Pujol L., Murray A. S. Late Pleistocene carbonate aeolianites on Mallorca, Western Mediterranean: a luminescence chronology. *Quat. Sci. Rev.*, 2009, vol. 28, pp. 2697–2709.
6. Moloshtanova N. E., Maksimovich N. G., Dublianskii V. N., Mavliudov B. R., Nazarova U. V. Otlozheniiam [The sediments]. *Kungurskaia Ledianaia peshchera: opyt rezhimnykh nabliudenii [Kungur Ice Cave: the experience of regime's observations]*. Ed. by V. N. Dublyansky. Ekaterinburg, Ural Branch of Russian Academy of Sciences Publ., 2005. (In Russian)
7. Tsirambides A. The sedimentology of the bear cave of Almopia speleopark (Pella, Macedonia, Greece). *Sci. Annals. School Geology*, 2006, A. U. Th. 98, pp. 75–77.
8. Polyak V. J., Guven N. Clays in Caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2000, vol. 62, pp. 23–32.
9. Osborne R. Petrography of Lithified Cave Sediments. *13th International Congress of Speleology Brasilia DF, 15–22 de julho de 2001*, pp. 115–119.
10. Hellstrom J. C., McCulloch M. T. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *EPSL*, 2000, vol. 179, pp. 287–297.
11. Perrin C., Prestimonaco L., Servelle G., Tilhac R., Maury M., Cabrol P. Aragonite—Calcite Speleothems: Identifying Original and Diagenetic Features. *Journal of Sedimentary Research*, 2014, vol. 84, pp. 245–269.
12. Knudsen M., Jacobsen B. H., Riisager P., Olsen J., Seidenkrantz M. Evidence of Suess solar-cycle bursts in subtropical Holocene speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records. *The Holocene*, 2012, vol. 22, pp. 597–602.
13. Dandurand G., Maire R., Ortega R., Devès G., Lans B., Morel L., Perroux A., Vanara N., Bruxelles L., Jaillet S., Billy I., Martinez Ph., Ghaleb et François Valla B. X-ray fluorescence microchemical analysis and autoradiography applied to cave deposits: speleothems, detrital rhythmites, ice and prehistoric paintings. *Géomorphologie: relief, processus, environnement*, 2011, vol. 4, pp. 407–426.
14. Osborne R. A. L. Transactions of the British Cave Research Association Evidence for two phases of Late Palaeozoic karstification, cave development and sediment filling in south-eastern Australia. *CAVE AND KARST SCIENCE*, 1995, vol. 22.
15. White W. B. Cave sediments and paleoclimate. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2007, vol. 69, pp. 76–93.
16. Shakir Iu. A. *Perechen' klassifitsirovannykh peshcher TsSTE [List of classified caves, The Central Council on tourism and excursions]*. Moscow, 1989. (In Russian)
17. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, vol. 63, no. 3/4, pp. 489–508.

18. Taylor S. R., McLennan S. M. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford, Blackwell, 1985. 315 p.
19. Romanovskii S. I. *Fizicheskaya sedimentologiya [Physical sedimentology]*. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 260 p. (In Russian)
20. Shvanov V. N., Frolov V. T., Sergeeva E. I. et al. *Sistematika i klassifikatsiya osadochnykh porod i ikh analogov [Systematics and classification of sedimentary rocks and their analogues]*. St. Petersburg, Nedra Publ., 1998. 352 p. (In Russian)
21. Byrne R. H., Li B. Comparative complexation behaviour of the rare earths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, vol. 59, pp. 4575–4589.
22. Kawabe I. Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic-radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochem. J.*, 1992, vol. 26, pp. 309–335.
23. Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochim. J.*, 1979, vol. 13, pp. 19–22.
24. Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. Central Japan. *Chem. Geol.*, 2002, vol. 184, pp. 311–335.
25. Jahn B., Wu F., Capdevila R. et al. Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wodue and Baerzhe granites from the Great Xingán Mountains in NE China. *Lithos.*, 2001, vol. 59, pp. 171–198.
26. Wu F., Sun D., Li H. et al. Tetrad effect in pattern of REE in pegmatite and granite of S. Dacota. *Chem. Geol.*, 2002, vol. 187, pp. 143–173.
27. Takahashi Y., Tada A., Kimura T., Shimizu H. Formation of outer- and inner-sphere complexes of lanthanide elements at montmorillonite—water interface. *Chem. Lett.*, 2000, pp. 701–702.
28. Sokolov V. N. Glinistye porody i ikh svoistva [Clayey rocks and their properties]. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal [Soros Educational Journal]*, 2000, no. 9, pp. 59–65.
29. Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, 2002, vol. 182, pp. 57–68.
30. Takahashi Y., Chatellier X., Hattori K., Kato K., Fortin D. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology*, 2005, vol. 219, pp. 53–67.
31. Watanabe Y., Martini J. E., Ohmoto H. Geochemical evidence for terrestrial ecosystems 2.6 billion years ago. *Nature*, 2000, vol. 408, pp. 574–578.
32. Dubinin A. V. *Geokhimiya redkozemel'nykh elementov v okeane [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]*. Moscow, Nedra Publ., 2006. 360 p.

Статья поступила в редакцию 26 июня 2015 г.

Контактная информация:

Матреничев Вячеслав Анатольевич — кандидат геолого-минералогических наук, доцент, старший научный сотрудник; ppbam@ya.ru

Климова Екатерина Владимировна — младший научный сотрудник; katya_kli@list.ru

Matrenichev V. A. — PhD, Senior Researcher;

ppbam@ya.ru

Klimova E. V. — researcher; katya_kli@list.ru