

کانی‌های ثانویه در نهشته‌های گوانوی خفاش غار کرفتو، دیواندره، استان کردستان

هادی امین رسولی^{۱*}، نسیم حقیقت جو، مهدی مرادی^۲

^۱گروه علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران
^۲آسازمان زمین شناسی غرب کشور، سنندج، ایران

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۱۲

تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۴/۰۱

کلیدواژه‌ها:

غار کرفتو

گوانوی خفاش

کانی‌های ثانویه

کیتین

میکروارگانیزم‌ها

چکیده

غار کرفتو، ۶۷ کیلومتری شمال‌باختری شهرستان دیواندره در استان کردستان، شامل ۴ طبقه است. کف طبقه دوم آن، در تالار خفاش‌ها، با نهشته‌های ستبری از گوانو پوشیده شده است. آنالیز SEM-EDX نمونه‌های گوانو گویای حضور کانی‌های ثانویه سولفات (ژیپس، سسنایت)، فسفات (فسفامیت، بروشیت، تاناراکیت، فرانکولیت، وایتلوکیت، لئوکوفسیت، اسفینسیدیت، پروکپروئیت)، و نیترا (اوره، نیترا)، همراه با میکروارگانیزم‌ها و کیتین است. وجود این کانی‌های متفاوت ناشی از تغییر pH (از اسیدی تا قلیایی) و رطوبت (مرطوب و خشک) در حضور میکروارگانیزم‌ها است. نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، به ترتیب از پایین به بالا، در سه شرایط خشک، مرطوب و خشک تشکیل شده‌اند. مقایسه توزیع کانی‌های ثانویه با الگوی تغییرات بی‌هنگاری سریم در طول پروفیل گویای تشکیل کانی‌تاراناکیت فقط در شرایط مرطوب، و تشکیل کانی‌های وایتلوکیت، اوره، نیترا و سسنایت فقط در شرایط خشک است. بنابراین، آنها می‌توانند کانی‌های شاخص شرایط آب و هوایی باشند ولی کانی‌های دیگر چون در هر دو شرایط مرطوب و خشک تشکیل شده‌اند، نمی‌توانند چنین باشند. واکنش میان محلول تراوشی از گوانو و حرکت محلول از داخل سنگ بستر منجر به فسفات‌ی شدن و دولومیتی شدن سنگ بستر شده است. فراوانی کیتین در نهشته‌های گوانوی غار کرفتو نشان می‌دهد که گوانوها مدفوع خفاش‌های حشره‌خوار هستند.

۱- پیش‌نویس

شماری از غارها دربردارنده حجم زیادی از نهشته‌های گوانو، مدفوع خفاش، هستند (Maher, 2006; Wurster et al., 2015). نهشته‌های گوانوی خفاش دارای درصد قابل ملاحظه‌ای از عناصر ازت، فسفر، و پتاسیم بوده و کود آلی با ارزشی می‌باشند. در این کودها، ازت در رشد سبزینه گیاه، فسفر در افزایش زودرسی و بالا رفتن کیفیت میوه، و پتاسیم در افزایش رشد و نمودرختان و مقاومت گیاه در برابر انواع بیماری‌ها مفید هستند (Schnug et al., 2018; Sakoui et al., 2020). گوانو همچنین بستری مناسب برای تشکیل کانی‌های ثانویه است. ماهیت این کانی‌ها در نهشته‌های گوانو در هر منطقه به طور عمده توسط ترکیب سنگ‌های منطقه، فرایندهای تبخیر و اکسیداسیون، درجه حرارت غار، pH و Eh محیط کنترل می‌شود (Falasco et al., 2014). با اینکه مطالعات گسترده‌ای در زمینه کانی‌های ثانویه در محیط غارها صورت نگرفته اما تاکنون ۳۵۰ کانی متفاوت (Back and Mandarino, 2008) در این محیط‌ها شناسایی شده است که بسیاری از آنها به طور کامل جدید هستند (García-Ruiz et al., 2007; Forti, 2010).

امروزه به منظور بازسازی محیط‌های دیرینه و تغییرات آب و هوای گذشته ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن و کربن (Forray et al., 2015)، کانی‌شناسی، بیورئوشیمی و ژئوشیمی (Wurster et al., 2017)، رسوب‌شناسی و ژئوشیمی (Onac, 2019)، پالینولوژی (Batina and Reese, 2011) و سن رادیوکربن (Johnston et al., 2010)

نهشته‌های گوانو را بررسی می‌کنند. رحیمی (۱۳۹۷) نهشته‌های گوانوی غار کوله‌تاریکه استان کردستان را مطالعه نموده‌است. وی سکونت خفاش‌ها در غار را ۴۳۹۹ سال پیش از زمان حاضر (Before Present) و تشکیل گوانوها را با دو دوره آب و هوای خشک و مرطوب مرتبط دانسته است.

حقیقت‌جو (۱۳۹۵) و امین‌رسولی و همکاران (۱۴۰۰) بر پایه بررسی ژئوشیمی نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، استان کردستان، سه دوره شرایط آب و هوایی خشک، مرطوب و خشک را شناسایی کرده‌اند. آنها شروع انباشت نهشته‌های گوانو کرفتو، در پروفیل مورد بررسی، را 50 ± 14260 (BP)، پس از آخرین عصر یخبخالی بزرگ (Cuffey and Clow, 1997)، بیان داشته‌اند. هدف اصلی این پژوهش، گزارش کانی‌های ثانویه در نهشته‌های گوانوی غار کرفتو همراه با فرایندها و شرایط محیطی کنترل‌کننده پیدایش آنها است.

۲- موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی

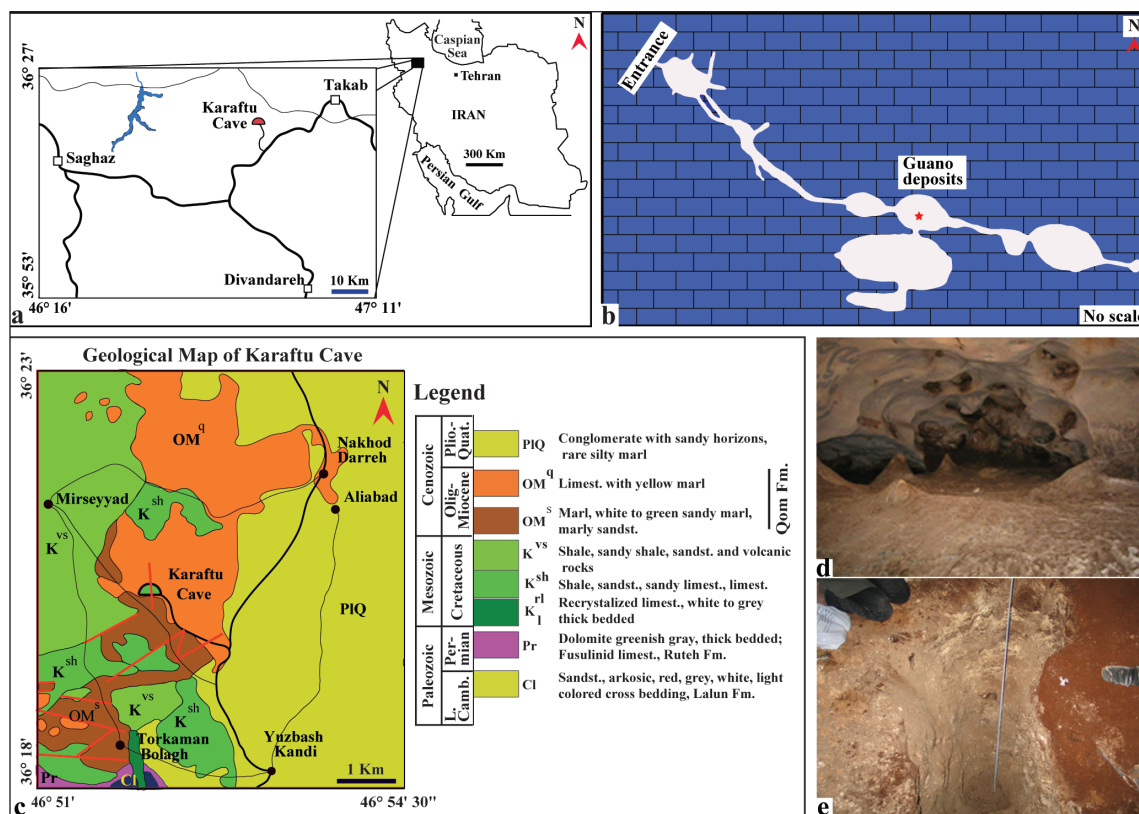
غار کرفتو یک میراث طبیعی و ارزشمند باستانی است که نمونه‌ای کیماب از غارهای چندطبقه‌ای است. این غار در منطقه کوهستانی و ارتفاع ۱۲۵۰ متری از سطح دریا، ۶۷ کیلومتری شمال باختری شهرستان دیواندره در استان کردستان، به مختصات جغرافیایی $30^{\circ} 52' 46''$ طول خاوری و $2^{\circ} 20' 36''$ عرض

۳- روش پژوهش

در تالار خفاش‌های غار کرفتو (شکل ۱-د)، در پشت‌ای از نهشته‌های گوانو، گودالی به ژرفای ۳۶۰ سانتی‌متر برای نمونه‌برداری، در اردیبهشت ۱۳۹۴، حفر شد (شکل ۱-ه). سقف غار روی پشته گوانوی مورد بررسی خشک و پر از فضاهای گنبدی/آشپانه خفاش‌ها بود (شکل ۱-د). تعداد ۳۵ نمونه، دارای رطوبت کم، با فواصل منظم از هم و با در نظر گرفتن تغییر رنگ نهشته‌ها، از محل تماس گوانو با سنگ بستر تا بخش سطحی نهشته‌ها برداشته گردید. برای جلوگیری از واکنش‌های شیمیایی و تجزیه گوانو، نمونه‌ها تا زمان آزمایش در دمای 16°C - نگهداری شده (e.g., Wurster et al., 2009)، و پیش از انجام آنالیز در دمای 60°C خشک شدند. سپس تصاویر SEM نمونه‌ها توسط دستگاه FESEM مجهز به EDX از شرکت TSCAN با قدرت تفکیک $1/2\text{ nm}$ ، بزرگ‌نمایی ۳۰۰ هزار برابر و اعمال ولتاژ ۳۰ kv در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه کردستان تهیه شدند. همچنین، تعدادی نمونه از سنگ بستر برای تهیه مقطع نازک، در محل تماس مستقیم با گوانو، و دور از آنها جهت بررسی تأثیر محلول‌های تراوشی از گوانو بر سنگ بستر انتخاب شدند.

شمالی قرار دارد (شکل ۱-ا). میانگین میزان بارندگی در منطقه ۳۹۵ میلی‌متر در سال با بیشترین بارش (150 میلی‌متر) در بهار و کمترین آن ($17/5$ میلی‌متر) در تابستان است. میانگین دمای سالانه $13/9^{\circ}\text{C}$ ، بیشترین دما مربوط به فصل تابستان (تیر و مرداد $31/4^{\circ}\text{C}$)، و کمترین دما مربوط به فصل زمستان (دی ماه $9/8^{\circ}\text{C}$) در منطقه می‌باشد. اقلیم منطقه بر پایه روش دومارتن نیمه خشک و براساس روش آمبرژه از نوع نیمه خشک سرد است (یوسفی، ۱۳۹۴). دو چشمه آب در دامنه غار وجود دارند که منبع آب شرب منطقه هستند و در تمام طول سال جریان دارند.

غار کرفتو در نقشه چهارگوش ۱:۱۰۰۰۰۰ چاپان (خلقی خسرقی، ۱۳۷۸)، و در بخش شمالی زون سندج-سیرجان (Stöcklin, 1968) قرار دارد. این غار دربردارنده ۴ طبقه است. کف طبقه دوم غار، در تالار خفاش‌ها، را نهشته‌های ستبری از گوانو پوشانده است (شکل ۱-ب). غار کرفتو در آهک‌های ستبر لایه سفید مایل به زرد واحد f سازند قم (Bozorgnia, 1965) به سن Burdigalian تشکیل شده است (شکل ۱-ج).



شکل ۱- (a) نقشه راه‌های منطقه غار کرفتو. (b) نقشه فضاها و راهروهای داخل غار، محل تالار خفاش‌ها با ستاره مشخص است. (c) نقشه زمین‌شناسی منطقه کرفتو برگرفته از نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ چهارگوش چاپان (خلقی خسرقی، ۱۳۷۸). (d) نمایی از تالار خفاش‌ها. (e) پروفیل جمع‌آوری نمونه‌ها.

۴- کانی‌شناسی

گوانو نهشته‌های غنی از مواد آلی است که تجزیه آنها توسط فعالیت میکروارگانیسم‌ها به پدید آمدن برخی از گازها و محلول‌های اسیدی منجر می‌شود (Audra et al., 2019). واکنش سیال‌های یاد شده با کانی‌ها، رسوبات و سنگ‌های بستر در غار به تشکیل کانی‌های ثانویه کربناته، سولفات، فسفات و نیترا می‌انجامد (Hill and Forti, 1997; Audra et al., 2017). در غار کرفتو و نهشته‌های گوانوی آن،

کانی‌های ثانویه مختلف زیر شناسایی شده‌اند:

۴-۱. کانی‌های کربناته

فراوان‌ترین کانی‌های ثانویه در غارهای کربناته، کلسیت و آراگونیت هستند (Hill and Forti, 1997). کانی‌های کربناته در غار کرفتو به‌صورت استلاکمیت،



حضور اسید سولفوریک فاکتور اصلی در تشکیل ژپس در محیط غار است (Dumitraş and Marincea, 2008) که در مقادیر pH کمتر از ۵ رخ می‌دهد (Onac and Vereş, 2003). کانی ژپس در محدوده زیادی (pH > 4-5) در بخش‌های فاقد آب‌شویی و چکیده آب پایدار است (Audra et al., 2019; Audra et al., 2021) و حضور آن در تمام طول پروفیل در غارهای اسید سولفوریکی رایج است (D'Angeli et al., 2018). این نشان می‌دهد که ژپس به تنهایی شاخص خوبی برای شناسایی شرایط آب و هوای غار نیست (Kong et al., 2012). در نمونه‌های مورد بررسی، ژپس به صورت توده‌ای سفید مایل به زرد و در SEM به صورت تیغه‌های نازک موازی (Lundberg and McFarlane, 2021) است (شکل ۳- a, b, d).

– **سسنایت** $[(\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH}))]$: تشکیل کانی سسنایت (Cesante) ناشی از جایگزین شدن تمام یون‌های فسفات آپاتیت با سولفات است که توسط جایگزینی کلسیم با سدیم به تعادل می‌رسد (Vergouwen, 1981). این کانی کیمیا، در محیط‌های قلیایی با درجه حرارت پایین ته‌نشین می‌شود (Onac et al., 2001). کانی سسنایت تک ساختار، بی‌رنگ تا سفید رنگ با ترکیب شیمیایی متغیر و بلورهای آن در تصویر SEM رشته‌ای (Onac and Vereş, 2003) هستند (شکل ۳- c, e).

ستون‌ها و نهشته‌های مسطح کرمی شکل ناشی از فعالیت میکروب‌ها (Addesso et al., 2021) هستند (شکل ۲- a-c).

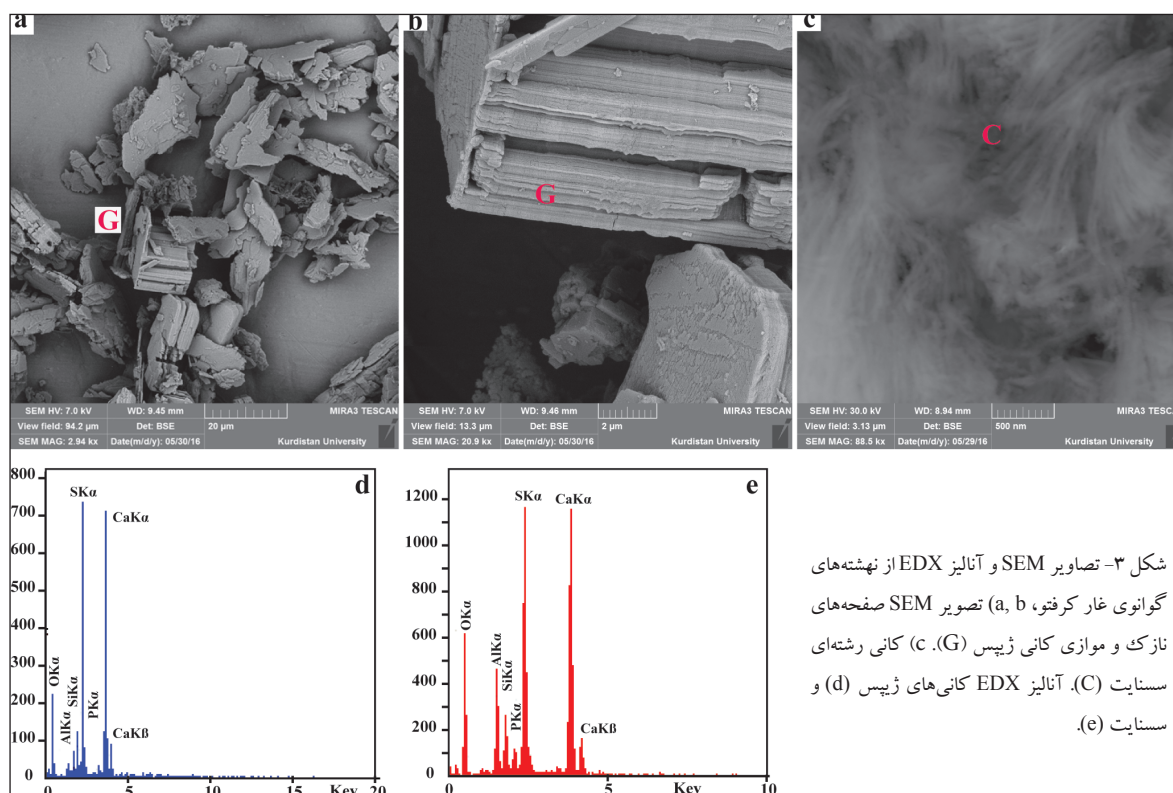
۲-۴. کانی‌های سولفاته

بیش از ۶۵ کانی سولفاته در غارها شناسایی شده‌اند و آنها فراوان‌ترین کانی در غارها پس از کانی‌های کربناته هستند (Onac, 2012). فرایندهای تجزیه گوانو، جانشینی و تبخیر سبب تشکیل کانی‌های سولفاته در غارها می‌شود (Hill and Forti, 1997; Audra et al., 2021). سولفات تنها یون فراوان در آب‌های زیرزمینی نیست، اما دارای واکنش‌پذیری بالاست و گوانومنیع مهمی برای تولید آن می‌باشد (Audra et al., 2019). در نهشته‌های مورد بررسی مهم‌ترین کانی‌های سولفاته ژپس و سسنایت هستند (شکل ۳).

– **ژپس** $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$: ژپس به عنوان کانی اصلی در تمام نمونه‌های گوانوی غار کرفتو همراه با سایر کانی‌ها شناسایی شده است. حضور ژپس در رسوبات نشان‌دهنده شرایط خشک است، اما در غارها، حضور کانی ژپس ناشی از اکسیداسیون هیدروژن سولفاید (H_2S) ، تشکیل اسید سولفوریک (H_2SO_4) و واکنش آن با اجزای کربناته است (Audra et al., 2019; Onac, 2019) (رابطه ۱).



شکل ۲- (a-c) ته‌نشین‌های ثانویه کربناته به صورت ستون، استلاکتیت، استالاکمیت و لایه‌ای.



شکل ۳- تصاویر SEM و آنالیز EDX از نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، (a, b) تصویر SEM صفحه‌های نازک موازی کانی ژپس (G). (c) کانی رشته‌ای سسنایت (C). آنالیز EDX کانی‌های ژپس (d) و سسنایت (e).

۳-۴. کانی‌های فسفات

فسفات‌ها سومین گروه از کانی‌های فراوان در غارها، پس از سولفات‌ها و کربنات‌ها، هستند (Onac et al., 2007). در محیط غار واکنش میان محلول‌های غنی از فسفات با سنگ آهک، نیترات و کانی‌های رسی موجود در گوانو، با نسبت‌های مختلف، کانی‌های فسفاتی گوناگونی را می‌سازند (Audra et al., 2021) (شکل‌های ۴ و ۵). همچنین، نوع کانی فسفاتی وابسته به میزان pH و رطوبت در زمان تشکیل کانی می‌باشد (Hill and Forti, 1997; Giurgiu and Tămaş, 2013).

– **فسفامیت** $[(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)]$: فسفامیت (Phosphammite) در محیط غار به‌عنوان کانی کمیاب و در مراحل آغازین از واکنش سیال ناشی از گوانو (Bridge, 1973) با اوره پدید می‌آید (Onac and Vereş, 2003). کانی فسفامیت در شرایط خشک با از دست دادن NH_4 به بی‌فسفامیت $(\text{K}, \text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (Dana, 1997)، کانی رایج نهشته‌های گوانوی در بخش بی‌نهایت خشک غار (Audra et al., 2017)، تغییر می‌کند. این کانی به‌صورت بلورهای ریز، سفید و شفاف و در SEM (Onac and Vereş, 2003) بلورها منشوری هستند (شکل ۴-ا).

– **بروشیت** $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$: بروشیت (Brushite) کانی معمول در غارها است که از واکنش اسید فسفریک حاصل از تجزیه نهشته گوانو (Dumitraş and Marincea, 2021) و یا فسفامیت (Frost and Palmer, 2011) با محلول‌های غنی از بی‌کربنات یا اجزای کربناته پدید می‌آید (رابطه ۲). این کانی ساختاری مشابه ژپس دارد (Marincea et al., 2004) و در شرایط خشک غار پایدار است (Dumitraş et al., 2004). کانی بروشیت به صورت پودری با رنگ سفید برفی تا زرد عاجی است و تصویر SEM بلورهای آن سوزنی تا مسطح نیمه‌شکل‌دار (Hill and Forti, 1997) می‌باشند (شکل‌های ۴ b و ۵-ا).

(۲) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+$

– **تاراناکیت** $[(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$: واکنش بین محلول گوانو و عناصر K, Na, Al و Fe حاصل از دگرسانی کانی‌های رسی در کف غار (Onac, 2012; Audra et al., 2019)، در محیط گرم و مرطوب (Giurgiu and Tămaş, 2013; Puşcaş et al., 2014) تحت شرایط اسیدی ($\text{pH} < 6$) و زهکشی ضعیف به تشکیل کانی تاراناکیت (Taranakite) می‌انجامد (Hill and Forti, 1997; Queffelec et al., 2018). کانی‌های فسفات آلومینیم و آهن‌دار در $\text{pH} > 4.5$ پایدار هستند (Audra et al., 2021). تاراناکیت به صورت پودری ریز و نرم با ظاهری خاکی و متخلخل و به رنگ سفید مات است که تصویر SEM بلورهای آن صفحه‌ای نازک به شکل هگزاگونال دروغین (Giurgiu et al., 2013) است (شکل‌های ۴ c و ۵-b).

– **فرانکوانلیت** $[(\text{H}, (\text{K}, \text{Na})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O})]$: فرانکوانلیت (Francoanellite) کانی ویژه محیط اسیدی در نهشته‌های گوانو است که با از دست دادن بخشی از آب تاراناکیت پدید می‌آید (Onac and Vereş, 2003). عامل دهیدراسیون تاراناکیت و تشکیل فرانکوانلیت را ناشی از واکنش بین محلول تراوش یافته از گوانو با کانی‌های ایلیت و مونتورونیت در شرایط اسیدی (Giurgiu et al., 2013; Queffelec et al., 2018)، تبخیر ناشی از گرمازا بودن واکنش‌ها و پدید آمدن نقاط داغ (Hot spot) در نهشته‌های گوانو (Dumitraş and Marincea, 2021) پیشنهاد شده است. در دمای بالاتر از 100°C فرانکوانلیت از محلول فسفات به طور مستقیم تشکیل می‌شود (Dumitraş and Marincea, 2021). فرانکوانلیت به‌صورت ندول‌های سفید متمایل به زرد رنگ با ظاهر خاکی است و بلورهای آن در SEM به شکل هگزاگونال دروغین (Onac and Vereş, 2003) هستند (شکل‌های ۴ d, e و ۵-c).

– **وایتلوکیت** $[\text{Ca}_2(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_2\text{PO}_3\text{OH}]$: هنگامی که یون PO_4^{3-} محلول تراوشی نهشته گوانو با اجزای کلسیت پرمیزم واکنش می‌دهند و محلول از یون Mg^{2+} غنی است، کانی وایتلوکیت (Whitlockite) تشکیل می‌شود (Onac and White, 2003; Audra et al., 2021). این کانی همچنین می‌تواند از انحلال آپاتیت و ته‌نشین متعاقب

آن در حضور محلول‌های با غلظت کم کلسیم پدید آید (Audra et al., 2021). کانی وایتلوکیت در محیط‌های رسوبی با شرایط پایدار، بدون ورود مواد آواری رسی، و در شرایط خشک تر نسبت به آپاتیت تشکیل می‌شود (Forbes and Bestland, 2006). این کانی نادر به صورت توده‌های خاکی و در SEM با دانه‌های نیمه گرد و اندازه‌های مختلف مشخص (Audra et al., 2021) می‌باشد (شکل‌های ۴ f و ۵-d).

– **لئوکوفسفیت** $[(\text{KFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: واکنش محلول فسفات گوانو با هیدروکسید آهن در شرایط محیط اسیدی و مرطوب منجر به تشکیل کانی لئوکوفسفیت (Leucophosphite) در سطح گوانوی تازه می‌شود (Giurgiu et al., 2013). این کانی اغلب پوسته سخت در بالای نهشته‌های پایدار فسفات آهن‌دار عاری از کانی‌های رسی تشکیل می‌دهد (Audra et al., 2021). لئوکوفسفیت در چرخه‌های مرطوب/خشک، به ترتیب، تشکیل و حفظ می‌شود (Tiessen et al., 1996; Audra et al., 2021)؛ به رنگ نخودی تا قهوه‌ای-پرتقالی، و در SEM به صورت اجتماعی از دانه‌های ریز کروی (Frost et al., 2013) است (شکل‌های ۴ g و ۵-e).

– **اسفنیسیدیت** $[(\text{NH}_4, \text{K})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: اسفنیسیدیت (Spheniscidite)، کانی فسفات هیدراته حاوی هیدروکسید است که حاصل واکنش سریع محلول تراوشی غنی از آمونیم خفاش با کانی ایلیت، در شرایط اسیدی (Albuquerque et al., 2018) می‌باشد. حلالیت بالای این کانی سبب شده است که فقط در شرایط خشک و زهکشی ضعیف حفظ شود (Audra et al., 2019). حضور یون‌های K^+ و NH_4^+ و واکنش آنها با محلول فسفات گویای تشکیل آنها در گوانوی تازه و مرطوب است (Audra et al., 2021). واکنش یاد شده گرمازا بوده و به تبخیر سیال و پدید آمدن سطح سخت و شرایط خشک می‌انجامد (Dumitraş and Marincea, 2021). اگرگات‌های کروی ریز قهوه‌ای رنگ اسفنیسیدیت به صورت لامینه‌های ظریف در نزدیک محل تماس باکانی‌های رسی یافت می‌شوند، و بلورهای آن در SEM به صورت منشوری (Figueira et al., 2019) هستند (شکل‌های ۴ h و ۵-f).

– **پیروکپروئیت** $[(\text{Mg}(\text{K}, \text{Na})_2\text{P}_2\text{O}_7)]$: پیروکپروئیت (Pyrocoprite) کانی نادر ناشی از احتراق خود به خودی گوانوی خفاش‌های حشره خوار در غارها (Onac and White, 2003; Audra et al., 2019) می‌باشد. این کانی شفاف بی‌رنگ است و فقط در چند غار در مناطق خشک شناسایی شده است (Forti et al., 2004). بلورهای پیروکپروئیت در SEM از هگزاگونال‌های دروغین پهن و دندانه‌دار (Forti et al., 2004) تشکیل شده‌اند (شکل ۴-i).

۴-۴. نیترات‌ها

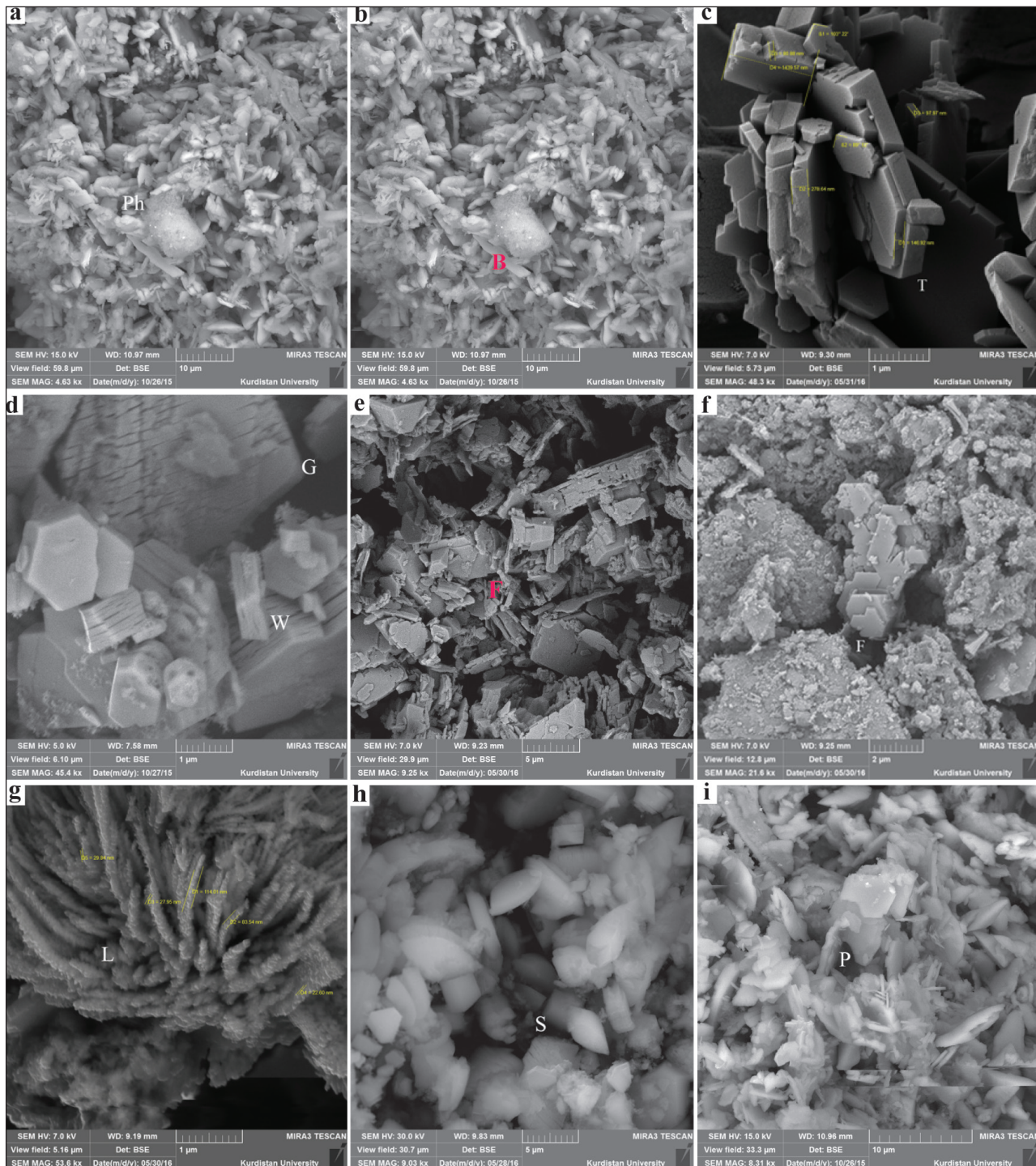
مهم‌ترین منابع نیترات‌ها در غارها، آب‌های فرورو و یا محلول‌های ناشی از گوانوها هستند (Hill, 1981; Hess, 1990; Onac and Forti, 2011). آنها در دوره‌های خشک و مرطوب به ترتیب پدیدار و ناپدید می‌شوند. به‌طور کلی، کانی‌های نیتروژن‌دار در شرایط خشک (Snow et al., 2014) و در موقعیت‌های با زهکشی ضعیف پایدار هستند (Audra et al., 2021). اوره و نیتر کانی‌های نیتراته شناسایی شده در ژرفای ۳۶۰ سانتی‌متری نهشته‌های گوانوی غار کرفتو هستند (جدول ۱).

– **اوره** $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$: کانی اوره (Urea) در شرایط آب و هوای گرم و خشک در نهشته‌های گوانوی تازه تشکیل می‌شود (Audra et al., 2017). اوره بیشتر به صورت بلورهای منشوری منفرد کوچک سفید تا زرد رنگ پریده شفاف و با ساختار اسفروولیتی یا شعاعی هستند که در SEM بلورهای منشوری تراگونال (Forti et al., 2004) را نشان می‌دهند (شکل ۶-a).

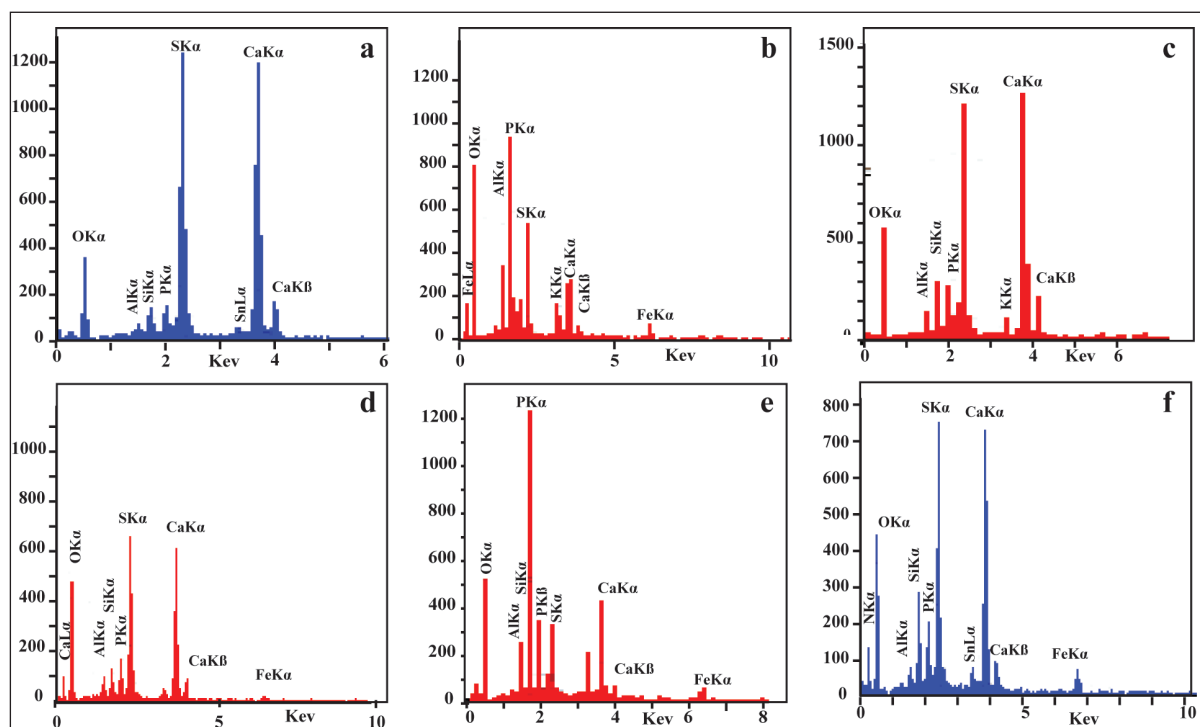
– **نیترو** (KNO_3) : نیترو (Niter) یکی از کانی‌های کمیاب در غارها است که از فعالیت باکتری‌های نیترات‌زا در نهشته گوانو تشکیل می‌شود (Northup et al., 1997;)

تا بی‌رنگ و شفاف است و بلورهای دی‌پیرامید آن در تصویر SEM دیده می‌شوند (شکل ۶- a, b).

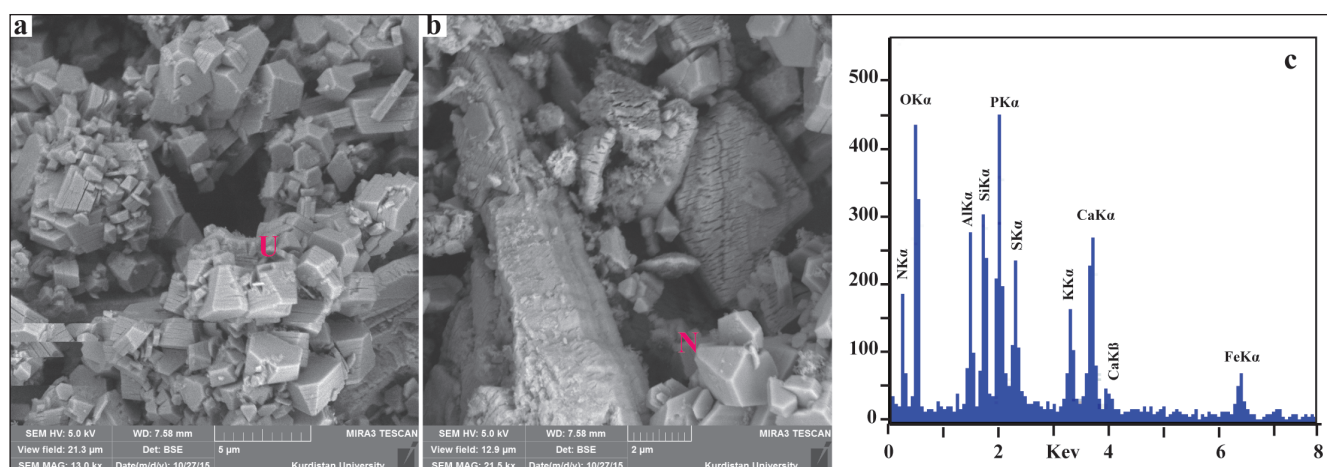
(Bottrell, 2003). حلالیت کانی نیتر در آب نشان می‌دهد که آن در شرایط بسیار خشک در غار پدید آمده است (Dana, 1997). کانی نیتر به صورت پودری، سفید



شکل ۴- تصاویر SEM کانی‌های فسفات در نهشته‌های غار کرفتو: (a) فسفاتیت (Ph)، (b) بروشیت (B)، (c) تاراناکیت (T)، (d) وایتلوکیت (W) و ژیس (G)، (e, f) فرانکونایت (F)، (g) لئوکوفسفیت (L)، (h) اسفینسیدیت (S)، (i) پیروکروئیت (P).



شکل ۵- آنالیز EDX کانی‌های (a) بروشیت، (b) تاراناکیت، (c) فرانکوانلیت، (d) وایتلوکیت، (e) لئوکوفسیت، (f) اسفینسیدیت در نهشته‌های گوانو غار کرفتو.



شکل ۶- تصاویر SEM کانی نیترا در نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، (a) کانی اوره (U)، (b) کانی نیترا (N)، (c) آنالیز EDX کانی اوره.

۵- سنگ بستر

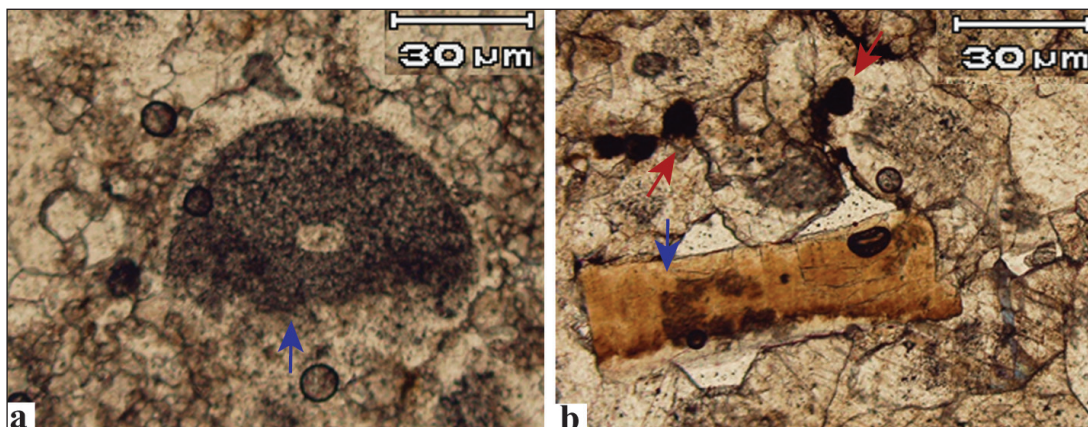
حرکت محلول‌های فعال شیمیایی گوانو از داخل سنگ بستر و واکنش با آن منجر به دولومیتی شدن، فسفاتی شدن و پدید آمدن کانی‌های آهن‌دار شده است (Frost et al., 2011, Giurgiu and Tămaş, 2013). پایین بودن pH (<5) این محلول (Dumitraş and Marincea, 2021) سبب شده است تا دانه‌های مقاوم اکتینودرم نیز در نمونه سنگ بستر دولومیتی شوند (شکل ۷).

کیتین آمینو پلی‌ساکارید بسیار مقاوم، حتی در محیط‌های اسیدی، است که اسکلت خارجی حشرات و دیواره سلول‌های قارچ‌ها را تشکیل می‌دهد (e.g., Raabe et al., 2006) را نشان می‌دهند (شکل ۸- a).

کیتین آمینو پلی‌ساکارید بسیار مقاوم، حتی در محیط‌های اسیدی، است که اسکلت خارجی حشرات و دیواره سلول‌های قارچ‌ها را تشکیل می‌دهد (e.g., Raabe et al., 2006) را نشان می‌دهند (شکل ۸- a).

۶- کیتین

کیتین آمینو پلی‌ساکارید بسیار مقاوم، حتی در محیط‌های اسیدی، است که اسکلت خارجی حشرات و دیواره سلول‌های قارچ‌ها را تشکیل می‌دهد (e.g., Raabe et al., 2006) را نشان می‌دهند (شکل ۸- a).



شکل ۷- تصاویر مقاطع نازک از سنگ بستر غار کرفتو: (a) دولومیتی شدن و خوردگی اکتودرم (پیکان بنفش)، نور XPL، (b) ته‌نشینی اکسید آهن (پیکان‌های قرمز) و آغستگی به فسفات (پیکان بنفش) در شکل مشخص می‌باشد، PPL.

۷- فعالیت میکروارگانیسم‌ها

گوانو منبع مهمی از مواد مغذی، و دارای میکروارگانیسم‌های گوناگونی مانند باکتری‌ها، جلبک‌ها، قارچ‌ها، و ویروس‌ها در غارها هستند (Adetutu and Ball, 2014; Newman et al., 2018; Dimkić et al., 2021) (شکل ۸-b-e). به طور معمول بسیاری از کانی‌های تشکیل شده در نهشته‌های گوانو، کانی‌های بیوژنیک هستند و توسط ریزجانداران، به ویژه فعالیت باکتری‌ها که به آزاد شدن اسیدهای فسفریک و سولفوریک می‌انجامد (Onac and Forti, 2011)، پدید می‌آیند (Bogdan et al., 2011; Onac and Forti, 2011; Kumaresan et al., 2015). پدیدار شدن فسفات محلول به گمان قوی، در شرایط کمبود اکسیژن و تولید اسیدهای آلی و معدنی ناشی از تجزیه نهشته‌های گوانو توسط فعالیت باکتری *N. maritimus* (Kumaresan et al., 2015) و پدید آمدن کانی‌های فسفات زیستی در نهشته‌های داخل غار است (Ortiz et al., 2014). چنین فرایندی در منطقه حداقل اکسیژن دور از سواحل نامیبیا در توده‌های زیستی توسط باکتری‌های غول پیکر *Thiomargarita namibiensis* (Schulz and Schulz, 2005)، رخ داده است.

۸- بحث

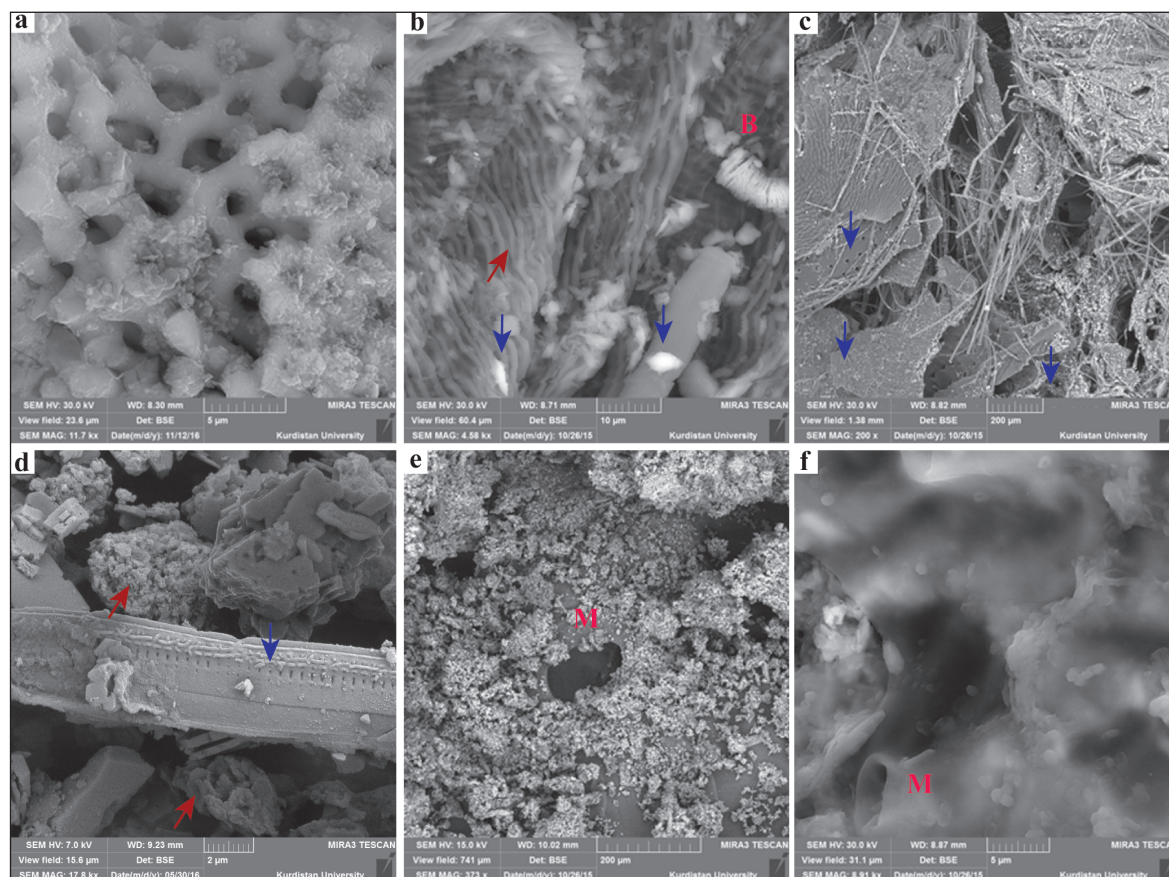
نهشته‌های گوانو غار کرفتو از نظر ظاهری دارای تفاوت از سطح به ژرفا هستند. این تفاوت ناشی از تغییرات ژئوشیمی نهشته‌ها و وجود کانی‌های ثانویه مختلف در طول پروفیل است (جدول ۱). کانی‌های ثانویه در نهشته‌ها به ویژه فسفات، به طور عمده، سولفات و نیترا هستند. الگوی انباشت کانی‌های ثانویه گویای واکنش‌های گوناگون در نهشته‌های گوانو در شرایط pH و رطوبت متفاوت است (Audra et al., 2021) و آنها گواهان مناسبی برای تغییرات شرایط آب و هوای محلی و تغییرات محیطی هستند (e.g., Wurser et al., 2015).

گوانوهای تازه دارای pH کمی قلیایی هستند (Audra et al., 2021). آنها در شرایط خیلی خشک به دلیل فعالیت ناچیز میکروب‌ها می‌توانند تا مدت‌ها به صورت گلوله‌های خشک با کانی سازی بسیار آهسته و محدود باقی بمانند (Audra et al., 2017). در چنین محیط‌هایی به دلیل پایین بودن میزان واکنش‌های شیمیایی در گوانوها، اوره خفاش در محیط باقی مانده و با رسوبات گوانو واکنش و کانی‌های گروه نیترا تشکیل می‌شوند (Audra et al., 2017; Audra et al., 2021). با افزایش مقدار محدود رطوبت، افزون بر اسید نیتریک، اسیدهای سولفوریک و فسفریک نیز پدید آمده و محلول دارای pH=6-7 خواهد شد (Audra et al., 2019). واکنش اسیدهای یاد شده با اجزای گوانو و کربناته به پدیدار شدن کانی‌های فسفات آمونیم‌دار (فسفامیت)، هیدروکسید دار (واتلوکیت) و بروشیت منجر می‌شود (Audra et al., 2019).

تجزیه گوانوها به وسیله باکتری‌ها به آزاد شدن گوگرد مواد آلی و تشکیل H_2S منجر می‌شود (Hosono et al., 2006; De Waele et al., 2016). اسید یاد شده به وسیله باکتری‌های اکسید کننده گوگرد/ تیوباسیلوس، رایج‌ترین نوع باکتری در غارها، (Romero, 2009) به سولفات و با انجام واکنش با اجزای کربناته کانی ژیس و گاز CO_2 در غار تشکیل می‌شوند (رابطه ۱).

فعالیت باکتری *Nitrosomonas* در تغییر آمونیاک به نیترا (Kumaresan et al., 2015; Lavoie, 2015) و آزاد کردن گرما (Dumitraș and Marincea, 2021) مؤثر می‌باشد. تجزیه اوره خفاش ابتدا آمونیاک (NH_3) تولید می‌کند که در حضور آب، به یون آمونیم (NH_4^+) بسیار محلول (Audra et al., 2021) تغییر می‌کند. گرمای ناشی از این واکنش نقاط داغ بخشی در گوانو به وجود آورده و سبب تبخیر آب و تشکیل کانی‌های نیترا (Northup and Lavoie, 2001; Onac and Forti, 2011) / کانی نیترا (Lavoie, 2015) در آن می‌شود (رابطه‌های ۳-۵).





شکل ۸- (a) تصویر SEM کیتین در نهشته‌های غار کرفتو. در شکل یافت مشبک کیتین مشخص است. (b, c) تصاویر SEM میکروارگانیزم‌ها در نهشته‌های گوانوی غار کرفتو. (b) در شکل باسیلوس (B) و رشته‌های سیانوباکتری (پیکان قرمز) و کانی‌های ثانویه، به احتمال فراوان کانی فسفات (پیکان‌های بنفش) دیده می‌شود. (c, d) پوسته دیاتومه (پیکان‌های بنفش). در شکل d - تغییر شکل اجزای گوانو (پیکان‌های قرمز) ناشی از واکنش‌های گرمایز دیده می‌شود (Lundberg and McFarlane, 2021). (e, f) دهانه میکروارگانیزم‌ها (M). آنها بسیار شبیه ویروس هستند.

جدول ۱- توزیع کانی‌های ثانویه و مقایسه آن با بی‌هنجاری واقعی سریم (امین رسولی و همکاران، ۱۴۰۰) در طول پروفیل گوانوی غار کرفتو

Depth (cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
0														
30														
50														
80														
100														
120														
165														
175														
185														
205														
215														
240														
255														
270														
290														
310														
320														
350														
360														

1=Taranakite; 2= Brushite; 3= Spheniscidite; 4=Whitlockite; 5= Pyrocoproite; 6= Francoanellite; 7= Phosphammite; 8= Leucophosphate; 9= Niter; 10= Urea; 11= Cesanite; 12=Gypsum; 13= Ce/Ce*

Onac and Vereş, 2003; Forti et al., 2004; Snow et al., 2014; Audra et al., 2021). کانی‌های دیگر چون در هر دو شرایط تشکیل شده‌اند، شاخص شرایط آب و هوایی نیستند.

۸- نتیجه‌گیری

نهشته‌های گوانوی غار کرفتو از نظر ظاهری دارای تفاوت از سطح به عمق هستند. این تفاوت ناشی از وجود کانی‌های ثانویه مختلف در طول پروفیل است. کانی‌های ثانویه ناشی از پدید آمدن اسیدهای آلی و معدنی به وسیله فعالیت میکروارگانیسم‌ها و واکنش‌های گوناگون در نهشته‌های گوانو در شرایط pH و رطوبت نسبی متفاوت است.

نهشته‌های گوانوی غار کرفتو دربردارنده کانی‌های سولفات (ژپس، سسنايت)، فسفات (فسفامیت، بروشیت، تاناراکیت، فرانکولیت، وایتلوکیت، لئوکوفسیت، اسفینسیدیت، پروکپروئیت)، و نیترا (اوره، نیترو) هستند. برخی از کانی‌های فسفات به گمان قوی، پس از دفن رسوبات غنی از مواد آلی و تغییر شرایط از اکسیدان به احیایی، همچون فرایند منطقه حداقل اکسیژن دور از سواحل نامیبیا در توده‌های زیستی توسط باکتری‌های غول پیکر *Thiomargarita namibiensis* پدید آمده‌اند.

نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، در طول پروفیل مورد بررسی، در سه شرایط خشک، مرطوب و خشک تشکیل شده‌اند. مقایسه توزیع کانی‌های ثانویه با بی‌هنجاری سریم در طول پروفیل نشان می‌دهد که کانی تاراناکیت شاخص شرایط آب و هوای مرطوب، و کانی‌های وایتلوکیت، اوره، نیترو و سسنايت شاخص شرایط خشک هستند.

به طور معمول نهشته‌های همسان گوانوی غار کرفتو، در غارهای با جمعیت زیاد از خفایش‌ها و پرندگان پدید می‌آیند. فراوانی کیتین در نهشته‌های گوانوی غار کرفتو نشان می‌دهد که گوانوها مدفوع خفایش‌های حشره‌خوار هستند.

سپاسگزاری

نگارندگان از داوران، اعضای هیات تحریریه، کارشناسان گرامی دفتر فصلنامه علوم زمین، و همچنین آقایان نامق آقای و حامد سزخوش کارمندان غار کرفتو نهایت سپاسگزاری را دارند.

با افزایش بیشتر رطوبت، تجزیه گوانو توسط فعالیت‌های میکروبی به پدید آمدن مقادیر بیشتری از اسیدهای قوی سولفوریک و فسفریک می‌انجامد، در حالی که تجزیه اوره خفایش موجب تولید اسید نیتریک و سایر اسیدهای آلی ضعیف می‌شود. این فرایندها سبب افزایش اسیدته، انحلال بیشتر یون‌های آلکالی (Forti, 2001)، آزاد شدن انرژی گرمایی (Lundberg and McFarlane, 2021)، و تشکیل کانی‌های ثانویه در نهشته‌های گوانو شده‌اند. میزان گرمای آزاد شده در برخی بخش‌های گوانو به قدری زیاد است که منجر به پدید آمدن نقاط داغ، خشک شدن سریع گوانو، تخریب بافت اولیه نهشته‌ها (شکل ۸-d)؛ (Onac et al., 2007; Lundberg and Mc Farlane, 2021)، حذف آب کانی‌های آب‌دار (دهیدراتاسیون تاراناکیت و تشکیل فرانکولیت)، و تشکیل کانی‌هایی که به شرایط مرطوب برای تشکیل و خشک برای حفظ نیازمند هستند (مانند کانی لئوکوفسیت)، منجر می‌شود (Dumitraş and Marincea, 2021). گرما همچنین سبب تغییر اسیدهای سولفوریک و به ویژه اسید نیتریک (به ترتیب) به گازهای NH_3 ، H_2S و انتشار آنها در هوای داخل غار، و افزایش نسبی اسید فسفریک در محیط می‌شود (Onac, 2019). حرکت اسید فسفریک در نهشته‌های گوانو به آب‌شویی یون‌های آلکالی آن منجر می‌شود. واکنش این محلول با اجزای کربناته آپاتیت کلسیم‌دار و با کانی‌های رسی به تشکیل کانی فسفات تاراناکیت انجامیده است (Audra et al., 2019). عبور این سیال از سنگ بستر به دولومیتی شدن، فسفاتی شدن و نهشته شدن اکسید آهن در آن منجر شده است. صعود گازها و برخورد آنها با سقف غار نیز در پدید آمدن فضاهای گنبدی بالای پشته‌های گوانو (Audra et al., 2021) همراه با انتشار میکروارگانیسم‌ها در فضای داخل غار (Armstrong et al., 2018) مؤثر می‌باشند.

امین رسولی و همکاران (۱۴۰۰) بر پایه توزیع عناصر و بی‌هنجاری سریم (Ce/Ce^*) در طول پروفیل یاد شده سه شرایط آب و هوایی مختلف خشک (ژرفای ۳۶۰ تا ۲۷۰ سانتی‌متری)، مرطوب (ژرفای ۲۷۰ تا ۱۶۵ سانتی‌متری)، و خشک (ژرفای ۱۶۵ تا ۰ سانتی‌متری/سطح گوانو)، شناسایی کرده‌اند (جدول ۱). مقایسه توزیع کانی‌های ثانویه با الگوی تغییرات بی‌هنجاری واقعی سریم (Bau and Dulski, 1996) در طول پروفیل مورد بررسی نشان می‌دهد که کانی تاراناکیت فقط در شرایط مرطوب، و کانی‌های وایتلوکیت، اوره، نیترو و سسنايت فقط در شرایط خشک پدید آمده‌اند. بنابراین، تاراناکیت، وایتلوکیت، اوره، نیترو و سسنايت به گمان قوی کانی‌های شاخص آب و هوایی هستند (e.g., Bridge, 1973).

کتابنگاری

امین‌رسولی، ه.، حقیقت‌جو، ن. و مرادی، م.، ۱۴۰۰، ژئوشیمی و سن سنجی ^{14}C نهشته‌های گوانوی غار کرفتو، دیواندره، استان کردستان. فصلنامه علوم زمین. DOI: 10.22071/GSJ.2020.220928.1762

حقیقت‌جو، ن.، ۱۳۹۵، ژئوشیمی نهشته‌های گوانوی غار کرفتو دیواندره، ایران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان.

خلقی خسرقی، م. ح.، ۱۳۷۸، نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ چاپان (ایرانخواه). انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

رحیمی، ا.، ۱۳۹۷، بازسازی محیط‌های دیرینه غرب کردستان با استفاده از غار سنگ‌ها و لندفرم‌های یخچالی در کواترنر پسین. رساله دکتری، دانشگاه محقق اردبیلی.

یوسفی، م.، ۱۳۹۴، تحلیل و بررسی مخاطرات محیطی غار کرفتو (شهرستان دیواندره). پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان.

References

- Addesso, R., Gonzalez-Pimentel, J.L., D'Angeli, I.M., De Waele, J., Saiz-Jimenez, C., Jurado, V., Miller, A.Z., Cubero, B., Vigliotta, G., and Baldantoni, D., 2021. Microbial Community Characterizing Vermiculutions from Karst Caves and Its Role in Their Formation. *Microbial Ecology*, 81:884–896. DOI: 10.1007/s00248-020-01623-5.
- Adetutu, E.M., and Ball, A.S., 2014. Microbial diversity and activity in caves. *Microbiology Australia*, 35(4): 192-194. DOI: 10.1071/MA14062.

- Albuquerque, A.R.L., Angélica, R.S., Gonçalves, D.F., and Paz, S.P.A., 2018. Phosphate speleothems in caves developed in iron ores and laterites of the Carajás Mineral Province (Brazil) and a new occurrence of spheniscidite. *International Journal of Speleology*, 47: 53-67. DOI:10.5038/1827-806X.47.1. 2135.
- Armstrong, P., Beard, J., Bonilla, L., Arboleda, N., Lindsley, M., Chae, S., Castillo, D., Nuñez, R., Chiller, T., De Perio, M., Pimentel, R., and Vallabhaneni, S., 2018. Outbreak of severe histoplasmosis among tunnel workers Dominican Republic, 2015. *Clin Infect Dis*, 66: 1550-1557. DOI: 10.1093/cid/cix1067.
- Audra, P., Bosák, P., Gázquez, F., Cailhol, D., Skála, R., Lisá, L., Jonášová, Š., Frumkin, A., Knez, M., Slabe, T., Zupan Hajna, N., and Al-Farraj, A., 2017. Bat urea-derived minerals in arid environment. First identification of allantoin, $C_4H_6N_4O_3$, in Kahf Kharrat Najem Cave, United Arab Emirates. *International Journal of Speleology*, 46: 81-92. DOI: 10.5038/1827-806X.46.1.2001.
- Audra, P., De Waele, J., Bentaleb, I., Chroňáková, A., Křišťůfek, V., D'Angeli, I.M., Carbone, C., Madonia, G., Vattano, M., Scopelliti, G., Cailhol, D., Vanara, N., Temovski, M., Bigot, J.-Y., Nobécourt, J.-C., Galli, E., Rull, F., and Sanz-Arranz, A., 2019. Guano-related phosphate-rich minerals in European caves. *International Journal of Speleology*, 48: 75-105. DOI: 10.5038/1827-806X.48.1.2252.
- Audra, P., Heresanu, V., Barriquand, L., Boutchich, M.E.K., Jaillet, S., Pons-Branchu, E., Bosák, P., Cheng, H., Edwards, R.L., and Renda, M., 2021. Bat guano minerals and mineralization processes in chameau cave, Eastern Morocco. *International Journal of Speleology*, 50: 91-109. DOI: 10.5038/1827-806X.50.1.2374.
- Back, M.E., and Mandarino, J.A., 2008. Fleischer's glossary of mineral species. Tucson. The Mineralogical Record, 344 p. ISSN: 1062-3531.
- Batina, M.C., and Reese, C.A., 2011. A Holocene pollen record recovered from a guano deposit: Round Spring Cavern, Missouri, USA. *Boreas*, 40: 332-341. DOI: 10.1111/j.1502-3885.2010.00186.x.
- Bau, M., and Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79: 37-55.
- Benda, P., Faizoláhi, K., Andreas, M., Obuch, J., Reiter, A., Ševčík, M., Uhrin, M., Vallo, P., and Ashrafi, S., 2012. Bats (Mammalia: Chiroptera) of the Eastern Mediterranean and Middle East. Part 10. Bat fauna of Iran. *Acta Societatis Zoologicae Bohemicae*, 76: 163-582. ISSN: 1211-376X.
- Bogdan, P., Onac, B.P., and Forti, P., 2011. Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview. *International Journal of Speleology*, 40: 79-98. DOI: 10.5038/1827-806X.40.2.1.
- Bottrell, S., 2003. Microbial processes incaves. In: J. Gunn (ed.), *Encyclopedia of caves and karst science*. Fitzroy Dearborn, New York, 69: 505-506. ISBN: 978-0-12-814124-3.
- Bozorgnia, F., 1965. Qom Formation stratigraphy of the Central Basin of Iran and its intercontinental position. *Bulletin of the Iranian Petroleum Institute*, 24: 69-75.
- Bridge, P.J., 1973. Urea, a new mineral, and neotype phosphammite from Western Australia. *Mineralogical Magazine*, 39: 346-348. DOI: 10.1180/minmag.1973.039.303.11.
- Cuffey, K.M., and Clow, G.D., 1997. Clow temperature accumulation and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition. *Journal of Geophysical Research*, 102: 26383- 26396. DOI: 10.1029/96JC03981.
- D'Angeli, I.M., Carbone, C., Nagostinis, M., Parise, M., Vattano, M., Madonia, G., and De Waele, J., 2018. New insights on secondary minerals from Italian sulfuric acid caves. *International Journal of Speleology*, 47: 271-291. DOI: 10.5038/1827-806X.47.3.2175.
- Dana, E.S., 1997. Dana's system of mineralogy. 8th ed., New York, Wiley, 807 p. ISBN: 0471193100.
- De Waele, J., Audra, P., Madonia, G., Vattano, M., Plan, L., D'Angeli, I.M., Bigot, J.-Y., and Nobécourt, J.C., 2016. Sulfuric acid speleogenesis (SAS) close to the water table: Examples from southern France, Austria, and Sicily. *Geomorphology*, 253: 452-467. DOI: 10.1016/j.geomorph.2015.10.019.
- Dimkić, I., Fira, D., Janakiev, T., Kabić, J., Stupar, M., Nenadić, M., Unković, N., and Grbić, M.L., 2021. The microbiome of bat guano: for what is this knowledge important? *Applied microbiology and biotechnology*, 105: 1407-1419. DOI: 10.1007/s00253-021-11143-y.
- Dove, S., Ortiz, J.C., Enriquez, S., Fine, M., Fisher, P., Iglesias-Prieto, R., Thornhill, D., and Hoegh-Guldberg, O., 2006. Response of holosymbiont pigments from the scleractinian coral *Montipora monasteriata* to short-term heat stress. *Limnology and Oceanography*, 51: 1149-1158. DOI: 10.4319/lo.2006.51.2.1149.
- Dumitraş, D.G., Hatert, F., Bilal, E., and Marincea, Ş., 2004. Gypsum and bassanite in the bat guano deposit from the "dry" Cioclovina cave (Sureanu Mts., Romania). *Romanian Journal of Mineral Deposits*, 81: 84-87.
- Dumitraş, D., and Marincea, Ş., 2008. Apatite-(CaOH) in the fossil bat guano deposit from the "Dry" Cioclovina Cave, Şureanu Mountains, Romania. *Canadian Mineralogist*, 46: 431-445. DOI: 10.3749/canmin.46.2.431.

- Dumitraş, D., and Marincea, Ş., 2021. Sequential dehydration of the phosphate-sulfate association from Gura Dobrogei Cave, Dobrogea, Romania. *European Journal Mineralogy*, 33: 329-340. DOI: 10.5194/ejm-33-329-2021.
- Falasco, E., Ector, L., Isaia, M., Wetzel, C.E., Hoffmann, L., and Bona, F., 2014. Diatom flora in subterranean ecosystems: a review. *International Journal of Speleology*, 43: 231-251. DOI: 10.5038/1827-806X.43.3.1.
- Figueira, R.L., Coimbra Horbe, A.M., Herrera Aragón, F.F., and Gonçalves, D.F., 2019. Exotic sulphate and phosphate speleothems in caves from eastern Amazonia (Carajás, Brazil): Crystallographic and chemical insights. *Journal of South American Earth Sciences*, 90: 412- 422. DOI: 10.1016/j.jsames.2018.12.007.
- Forbes, M.S., and Bestland, E.A., 2006. Guano-derived deposits within the sandy cave fills of Naracoorte, South Australia. *Journal of Palaeontology*, 30:129-146. DOI: 10.1080/03115510609506859.
- Forray, F.L., Onac, B.P., Tanțău, I., Wynn, J.G., Tămaş, T., Coroiu, I., and Giurgiu, A.M., 2015. A Late Holocene environmental history of a bat guano deposit from Romania: an isotopic, pollen and microcharcoal study. *Quaternary Science Reviews*, 127: 141-154. DOI: 10.1016/j.quascirev.2015.05.022.
- Forti, P., 2001. Biogenic speleothems: an overview. *International Journal of Speleology*, 30: 39-56. DOI: 10.5038/1827-806X.30.1.4.
- Forti, P., 2010. Genesis and evolution of the caves in the Naica Mine (Chihuahua, Mexico). *Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementary Issues*, 54: 115-135. DOI: 10.1127/0372-8854/2010/0054S2-0007.
- Forti, P., Galli, E., Rossi, A., Pint, J., and Pint, S., 2004. Ghar Al Hibashi Lava Tube: The Richest Site in Saudi Arabia for Cave Minerals. *Acta Carsologica*, 33: 189- 205. DOI: 10.3986/ac.v33i2.299.
- Frost, R., and Palmer, S.J., 2011. Thermal stability of the 'cave' mineral brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Mechanism of formation and decomposition. *Thermochimica Acta*, 521: 14-17. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.035.
- Frost, R.L., Xi, Y., and Palmer, S.J., 2011. Are the 'cave' minerals archerite $(\text{K},\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ and biphosphammite $(\text{K},\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ Identical? A molecular structural study. *Journal of Molecular Structure*, 1001: 49-55. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.06.015.
- Frost, R.L., Xi, Y., Scholz, R., Belotti, F.M., and Filho, M.C., 2013. Infrared and Raman Spectroscopic Characterization of the Phosphate Mineral Leucophosphite $\text{K}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. *Spectroscopy Letters, An International Journal for Rapid Communication*, 46: 415-420, DOI: 10.1080/00387010.2012.733478.
- García-Ruiz, J.M., Villasuso, R., Ayopa, C., Canals, A., and Otálora, F., 2007. The formation of natural gypsum megacrystals in Naica, Mexico. *Geology*, 35: 327-330. DOI: 10.1130/G23393A.1.
- Giurgiu, A., and Tămaş, T., 2013. Mineralogical data on bat guano deposits from three Romanian caves. *Studia UBB Geologia*, 58: 13-18. DOI: 10.5038/1937-8602.58.2.2.
- Giurgiu, A.M., Onac, B.P., Tămaş, T., and Fornós, J.J., 2013. Evolution of guano under different environmental conditions. A Mineralogical Approach. School of Geosciences Faculty and Staff Publications, ICS Proceedings, 483-485.
- Hess, W.H., 1990. The Origin of Nitrates in Cavern Earths. *The Journal of Geology*, 8: 129- 134. URL:https://www.jstor.org/stable/30055739.
- Hill, C.A., 1981. Origin of Cave Saltpeter. *The Journal of Geology*, 89: 252-259.
- Hill, C.A., and Forti, P., 1997. Cave minerals of the world. 2nd ed., Huntsville, National Speleological Society, 464 p. ISBN: 1-879961-07-5.
- Hosono, T., Uchida, E., Suda, C., Ueno, A., and Nakagawa, T., 2006. Salt weathering of sandstone at the Angkor monuments, Cambodia: identification of the origins of salts using sulfur and strontium isotopes. *Journal of Archaeological Science*, 33: 1541–1551. DOI: 10.1016/j.jas.2006.01.018.
- Johnston, V.E., McDermott, F., and Tămaş, T., 2010. A radiocarbon dated bat guano deposit from NW Romania: Implications for the timing of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 291: 217-227. DOI: 10.1016/j.palaeo.2010.02.031.
- Kaya, M., Seyyar, O., Baran, T., and Turkes, T., 2014. Bat guano as new and attractive chitin and chitosan source. *Frontiers in Zoology*, 11: 59-66. DOI: 10.1186/s12983-014-0059-8.
- Kong, D.-Y., Lee, S.-J., Jun, C.-P., and Kim, Y.-K., 2012. Mineralogy of guano distributed in the limestone cave in Korea (Gossi Cave, Baekrong Cave, and Sungryu Cave). *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 25: 131- 141. DOI: 10.9727/jmsk.2012.25.3.131.
- Kumaresan, D., Hillebrand-Voiculescu, A.M., Wischer, D., Stephenson, J., Chen, Y., and Murrell, J.C., 2015. Microbial life in unusual cave ecosystems sustained by chemosynthetic primary production. In: A.S. Engel (ed.), *Microbial Life of Cave Systems*. Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Göttingen, 215- 230 pp. DOI: 10.1515/9783110339888.
- Lavoie, K.H., 2015. A grand, gloomy, and peculiar place: microbiology in the Mammoth Cave region. In: A.S. Engel (ed.), *Life in extreme environments: microbial life of cave systems*. DeGruyter, Berlin, 47- 78 pp.

- Lundberg, J., and McFarlane, D.A., 2021. The impact of burning on the structure and mineral composition of bat guano. *International Journal of Speleology*, 50: 189-202. DOI: 10.5038/1827-806X.50.2.2387.
- Maher, Jr, L., 2006. Environmental information from guano palynology of insectivorous bats of the central part of the United States of America. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 237: 19–31. DOI: 10.1016/j.palaeo. 2005.11.026.
- Marincea, S., Dumitraş, D.-G., Dianocu, G., and Bilal, E., 2004. Hydroxylapatite, brushite and ardealite in the bat guano deposit from Pesteră Mare de la Meresti, Persani Mountains, Romania. *Neues Jahrbuch für Mineralogie- Monatshefte*, 10: 464–488.
- Miscoe, L.H., Johansen, J., Vaccarino, M., Pietrasiak, N., and Sherwood, A., 2016a. Novel cyanobacteria from caves on Kauai, Hawaii. *Bibliotheca Phycologica*, 120: 75- 152. ISBN: 978-3-443-60047-1.
- Miscoe, L.H., Johansen, J., Kocielek, J., Lowe, R., Vaccarino, M.A., Pietrasiak, N., and Sherwood, A., 2016b. The diatom flora and cyanobacteria from caves on Kauai, Hawaii. *Bibliotheca Phycologica*, 120: 3-74. ISBN: 978-3-443-60047-1.
- Najafi, N., Sharifi, M., and Akmal, V., 2018. A review of *Rhinolophus mehelyi* in Iran with new distributional records. *Iranian Journal of Animal Biosystematics (IJAB)*, 14: 43- 54. DOI: 10.22067/ijab.v14i1.73876.
- Newman, M.M., Kloepper, L.N., Duncan, M., McInroy, J.A., and Kloepper, J.W., 2018. Variation in Bat Guano Bacterial Community Composition With Depth. *Frontiers in Microbiology*, 9 (Article 914): 1-9. DOI:10.3389/fmicb.2018.00914.
- Northup, D.E., and Lavoie, K.H., 2001. Geomicrobiology of caves: a review. *Geomicrobiology Journal*, 18: 199–222. DOI: 10.1080/01490450152467750.
- Northup, D.E., Lavoie, K., and Mallory, L., 1997. Microbes in Caves. *NSS News*, 506-509 pp.
- Onac, B.P., 2012. Minerals. In: D.C. Culver and W.B. White (eds.), *Encyclopedia of Caves*. Academic Press, 5: 22-41. DOI:10.5242/iamg.2011.0074.
- Onac B.P., 2019. Cave discovered by mining activities and mined caves. In: G.M.L. Ponta and B.P. Onac (eds.), *Cave and karst systems of Romania*. Springer International, Cham, 475-483 pp. DOI: 10.1007/978-3-319-90747-5_54.
- Onac, B.P., and Forti, P., 2011. Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview. *International Journal of Speleology*, 40: 79-98. DOI: 10.5038/1827-806X.40.2.1.
- Onac, B.P., and Vereş, D.Ş., 2003. Sequence of secondary phosphates deposition in a karst environment: evidence from Măgurici Cave (Romania). *European Journal of Mineralogy*, 15: 741-745. DOI: 10.1127/0935-1221/2003/0015-0741.
- Onac, B.P., and White, W.B., 2003. First reported sedimentary occurrence of berlinite (AlPO₄) in phosphate-bearing sediments from Cioclovina Cave, Romania. *American Mineralogist*, 88: 1395-1397. DOI: 10.2138/am-2003-8-925.
- Onac, B.P., Mylroie, J.E., and White, W.B., 2001. Mineralogy of cave deposits on San Salvador Island, Bahamas. *Carbonates and Evaporites*, 16: 8-16.
- Onac, B.P., Effenberger, H.S., and Breban, R.C., 2007. High-temperature and “exotic” minerals from the Cioclovina Cave, Romania: a review. *Studia UBB, Geologia*, 52: 1-7. DOI: 10.5038/1937-8602.52.2.1.
- Ortiz, M., Legatzki, A., Neilson, J.W., Fryslie, B., Nelson, W.M., Wing, R.A., Soderlund, C.A., Pryor, B.M., and Maier, R.M., 2014. Making a living while starving in the dark: metagenomic insights into the energy dynamics of a carbonate cave. *The ISME Journal*, 8: 478–491. DOI: 10.1038/ismej.2013.159.
- Pohlman, J.W., Iliffe, T.M., and Cifuentes, L.A., 1997. A stable isotope study of organic cycling and the ecology of an anchialine cave ecosystem. *Marine Ecology Progress Series*, 155:17–27.
- Puşcaş, C.M., Kristaly, F., Stremţan, C.C., Onac, B.P., and Effenberger, H.S., 2014. Stability of cave phosphates: Case study from Liliecilor Cave (Trascău Mountains, Romania): *Neues Jahrbuch Mineralogie-Abhandlungen. Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 191: 157–168. DOI: 10.1127/0077-7757/2014/0254.
- Queffelec, A., Bertran, P., Bos, T., and Lemée, L., 2018. Mineralogical and organic study of bat and chough guano: implications for guano identification in ancient context. *Journal of Cave and Karst Studies*, 80: 1-17. DOI: 10.4311/2017ES0102.
- Raabe, D., Romano, P., Sachs, C., Fabritius, H., Sawalmih, A., Yi, S.-B., Servos, G., and Hartwig, H.G., 2006. Microstructure and crystallographic texture of the chitin–protein network in the biological composite material of the exoskeleton of the lobster *Homarus americanus*. *Materials Science and Engineering A*, 421: 143–153. DOI: 10.1016/j.msea.2005.09.115.
- Romero, A., 2009. *Cave biology: Life in darkness*. 1st ed., New York, Cambridge University Press, 306 p. ISBN-13: 978-0521535533.
- Sakoui, S., Derdak, R., Boutaina, A., Serrano, A., Soukri, A., and El Khalfi, B., 2020. The Life hidden inside caves. *Ecological and economic importance of bat guano. International Journal of Ecology*, 7 p. DOI: 10.1155/2020/9872532.
- Schnug, E., Jacobs, F., and Stöven, K., 2018. *Guano: the white gold of the seabirds*. Intech Open, 81- 100 pp. DOI: 10.5772/intechopen.79501.

- Schulz, H.N., and Schulz, H.D., 2005. Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite. *Science*, 307: 416–418. DOI: 10.1126/science.1103096.
- Snow, M.R., Pring, A., and Allen, N., 2014. Minerals of the Wooltana Cave, Flinders Ranges, South Australia. *Transactions of the Royal Society of South Australia*, 138: 214-230. DOI: 10.1080/03721426.2014.11649009.
- Stöcklin, J., 1968. Structural history and tectonics of Iran: a review. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 52: 1229–1258. DOI: 10.1306/5D25C4A5-16C1-11D7-8645000102C1865D.
- Tiessen, H., Lo Monaco, S., Ramirez, A. Santos, M.C.D., and Shang, C., 1996. Phosphate minerals in a lateritic crust from Venezuela. *Biogeochemistry*, 34: 1-17. DOI: 10.1007/BF02182952.
- Vergouwen, L., 1981. Eugsterite, a new salt mineral. *American Mineralogist*, 66: 632–633.
- Wurster, C. M., Bird, M., Bull, I., Bryant, C., and Ascough, P., 2009. A protocol for radiocarbon dating tropical subfossil cave guano. By the Arizona Board of Regents on behalf of the University of Arizona, 51: 977-986. ISSN: 0033-8222.
- Wurster, C.M., McFarlane, D.A., Bird, M.I., Ascough, P., and Athfield, N.B., 2010. Stable isotopes of subfossil bat guano as a long-term environmental archive: insights from a Grand Canyon cave deposit. *Journal of Cave and Karst Studies*, 72: 111–121. DOI: 10.4311/jcks2009es0109
- Wurster, C.M., Munksgaard, N., Zwart, C., and Bird, M.I., 2015. The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia. *Springer International Publishing Switzerland*, 124:1-13. DOI: 10.1007/s10533-015-0089-0.
- Wurster, C.M., Rifai, H., Haig, J., Titin, J., Jacobsen, G., and Bird, M., 2017. Stable isotope composition of cave guano from eastern Borneo reveals tropical environments over the past 15,000 cal yr BP. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 473: 73-81. DOI: 10.1016/j.palaeo.2017.02.029.

Original Research Paper

Secondary minerals in the bat guano deposits from Karaftu Cave, Divandareh, Kurdistan province

Hadi Amin-Rasouli^{1*}, Nasim Haghighat Jou¹ and Mahdi Moradi²

¹Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

²Geological Survey of Iran, West Territory, Sanandaj, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 2021 June 07

Accepted: 2021 November 03

Available online: 2022 June 22

Keywords:

Karaftu Cave

Bat guano

Secondary minerals

Chitin

Microorganisms

ABSTRACT

Karaftu cave, 67 km northwest of Divandareh in Kurdistan province, includes four floors. The bottom of the second floor, in the bat hall, is covered by thick guano deposits. SEM-EDX analyses of the guano deposits showed secondary sulfate (gypsum, cesanite), phosphate (phosphammite, brushite, taranakite, francoanellite, whitlockite, leucophosphate, spheniscidite, pyrochroite), and nitrate (urea, niter) minerals, along with microorganisms and chitin. Occurrence of these minerals is due to changes in the pH (from acidic to alkaline) and moisture (wet and dry conditions) in the presence of microorganisms. Bat guano has accumulated in Karaftu cave during three different paleoclimate conditions, from base to top, including dry, wet, and dry conditions. A comparison between distributions of secondary minerals and Ce-anomalies along the profile represents that taranakite only forms in wet conditions, but whitlockite, urea, and cesanite only occur in dry ones. Therefore, they are significant indicators of climate in the geologic record, but other minerals, because they can be in both conditions, don't be so. Various reactions between the solutions derived from guano with substrate have resulted in phosphatization and dolomitization of bedrock. The abundance of chitin in the Karaftu cave guano deposits indicates that they are feces of insectivorous bats.

* Corresponding author: Hadi Amin-Rasouli; E-mail: h.aminrasouli@uok.ac.ir

E-ISSN: 2645-4963; Copyright©2021 G.S. Journal & the authors. All rights reserved.

 doi: 10.22071/GSJ.2021.286204.1909

 dor: 20.1001.1.10237429.1401.32.2.7.9

