

УДК 543.51:546.791

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РЫХЛЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПЕЩЕРЫ-РУДНИКА КАН-И-ГУТ (СРЕДНЯЯ АЗИЯ) МЕТОДОМ РФА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2016 г. Е. П. Базарова^{1*}, Ю. Н. Маркова², К. В. Золотарев³,
Я. В. Ракшун³, З. Ф. Ущাপовская¹

¹Институт земной коры СО РАН, 664033 Иркутск, Россия

²Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, 664033 Иркутск, Россия

³Институт ядерной физики СО РАН им. Г.И. Будкера, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: bazarova@crust.irk.ru

Поступила в редакцию 16.06.2015 г.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения определен элементный состав рыхлых отложений пещеры-рудника Кан-и-Гут, расположенной в предгорьях Туркестанского хребта (Кыргызстан). Образцы рыхлых отложений были отобраны из разных точек в пещере, начиная с привходовой части и заканчивая самым нижним горизонтом. Получены первые геохимические данные о рыхлых остаточных отложениях пещеры-рудника Кан-и-Гут. Они позволяют детально исследовать мало изученные процессы миграции химических элементов в карстовых полостях и специфические условия их протекания, способные в течение долгого времени оставаться неизменными.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, синхротронное излучение, рыхлые отложения, пещеры, палеоклимат.

DOI: 10.7868/S0207352816030033

ВВЕДЕНИЕ

Пещеры, образующиеся, в основном, в карстующихся (карбонатных или гипсовых) породах, являются природными хранилищами геологической и палеоклиматической информации, которая содержится в хемогенных, криогенных, а также рыхлых отложениях.

Пещера-рудник Кан-и-Гут (Кон-и-Гут, Рудник погибели), расположенная в Баткенском районе на юго-западе Кыргызстана на массиве Сары-Тоо, заложена в рудоносных породах гидротермального метасоматического месторождения железа, серебра и свинца. Это пещера смешанного происхождения – вследствие длительных (начиная с XI века) разработок данного месторождения. В настоящий момент она является естественной карстовой полостью, совмещенной с множеством искусственных горных выработок. Одним из наиболее ранних письменных упоминаний о Кан-и-Гуте обычно считают описание, сделанное в XI веке н.э. Авиценной [1]. Краткая история исследования пещеры приводится в работах А.Г. Филиппова и В.В. Цибанова [2]. Кан-и-Гут – относительно теплая (температура до 15°C [3]) и практически безводная пещера. Вещающие породы представлены массивными из-

вестняками среднего девона – нижнего карбона [4], в которых развиты восемь рудных тел – сульфидных залежей. Состав рудных тел подробно описан в работах А.Ф. Соседко [5] и В.Н. Петрова [6]. Рудные тела сложены как из первичных неизменных сульфидных руд, состоящих преимущественно из марказита FeS_2 , галенита PbS_2 , сфалерита ZnS_2 , тетраэдрита $(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$, джемсонита $Pb_4FeSb_6S_{16}$, пирита FeS_2 и халькопирита $CuFeS_2$, так и из вторичных окисленных руд (бурых железняков), в состав которых входят лимонит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, гетит $FeO(OH)$, мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, марганцевые оксиды. Наиболее распространенными из них являются псиломелан $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ и пиролюзит MnO_2 , ярозит $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ и плюмобярозит $PbFe_6^{3+}(SO_4)_4(OH)_{12}$. А.Ф. Соседко отмечает, что древние выработки располагаются исключительно в местах залегания вторичных, более мягких, окисленных руд, оставляя нетронутыми любые плотные, как неизменные, так и окисленные руды.

А.Г. Филиппов и В.В. Цибанов в своей статье “Наброски к истории исследования пещеры-рудника Кан-и-Гут” [2] приводят список из семидесяти публикаций, в каждой из которых содержит-

ся некоторая информация о пещере. Несмотря на столь обширный список работ, предыдущими исследователями весьма мало внимания уделялось вторичным отложениям пещеры. В соответствии с классификацией генетических типов Д.С. Соколова и Г.А. Максимовича [7] в пещере Кан-и-Гут представлены пять типов вторичных образований: обвальные, остаточные, водные механические, водные хемогенные и органогенные (гуано летучих мышей, кости животных и растительные остатки с поверхности).

В апреле 2014 г. состоялась международная научно-исследовательская экспедиция в пещеру Кан-и-Гут под руководством В.В. Цибанова и А.Г. Филиппова с целью комплексного изучения этого природно-техногенного объекта. Для исследования процессов перераспределения химических элементов при спелеолитогенезе были взяты образцы различных типов вторичных образований, в том числе рыхлых отложений. Рыхлые отложения данной пещеры (исключая образцы, взятые на нижнем горизонте) можно отнести к остаточным образованиям (продуктам пещерного выветривания) вследствие их залегания в сухих незатапливаемых частях пещеры в виде скоплений без признаков слоистости. Минеральный состав данных отложений несет в себе информацию о составе пород карстующегося

массива, а исследование химического состава дает сведения о малоизученных процессах миграции элементов в карстовых полостях. Целью данной работы является геохимическая характеристика рыхлых остаточных отложений, которые для пещеры Кан-и-Гут являются наиболее распространенными.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения достоверной геохимической информации необходимо привлечение современных многоэлементных методов анализа, одним из которых является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с применением синхротронного излучения [8]. В настоящей работе исследования были выполнены на экспериментальной Станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа ЦКП “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения” (Институт ядерной физики СО РАН). Монохроматизация энергии излучения, падающего на образец, осуществлялась при помощи кремниевого кристалла-монохроматора типа “бабочка”. Флуоресцентное излучение регистрировалось полупроводниковым детектором Oxford PentaFET с площадью кристалла Si(Li) 10 мм² и энергетическим разрешением порядка 135 эВ на линии FeK_α (5.9 кэВ).

Таблица 1. Описание образцов рыхлых отложений пещеры Кан-и-Гут

№ п/п	№ образца	Описание	Минеральный состав
Нижний горизонт			
1	70/14	Черные рыхлые образования	Кварц, гипс; следы кальцита, каолинита, смектита, возможно, магнезита, калиевого полевого шпата
2	71/14	Серые тонкозернистые рыхлые образования	Кальцит, кварц, гипс; следы магнезита; слабые следы, возможно, иллита, каолинита, гетита, сфалерита, муллита
Вторая Пропасть и ее окрестности (район Главного входа)			
3	86/14	Продукты выветривания красные	Гематит, гетит, примесь гипса, кальцита; следы, возможно, амфиболов, натровых квасцов, метабазалюминита, хлорита
4	87/14	Продукты выветривания желтые	Кальцит, гетит, гематит, примесь баритокальцита; следы, возможно, арагонита, доломита
5	98/14	Рыхлые отложения в районе Пропастей	Кальцит, гетит, гипс; следы талька, возможно, хлорита, каолинита, магнезита или смитсонита
6	99/14	Рыхлые образования со дна Второй Пропасти	Кальцит, гипс, гетит; следы амфибола, хлорита или каолинита, возможно, талька
Нулевой уровень (район Главного входа, привходовая часть)			
7	102/14	Продукты выветривания из дальнего конца штольни, ведущей к Пропастьям	Кальцит; слабые следы кварца, талька, слюды
8	104/14	Рыхлые образования из привходового грота, около 20 м от входа	Кальцит, гипс; следы кварца, возможно, талька, амфибола, хлорита, цеолитов
9	105/14	Поверхностная почва, взято возле пещеры, несколько метров от входа	Не определялся

Измерения образцов рыхлых отложений из пещеры Кан-и-Гут выполнялись в соответствии с методикой [9] при энергии падающего излучения 26 кэВ и времени регистрации спектра 300 с. Были проанализированы девять образцов. Образцы рыхлых отложений были отобраны из разных точек в пещере, начиная с привходовой части и заканчивая самым нижним горизонтом. Учитывая то, что нижний горизонт подвергался затоплению, отобранные там пробы следует, вероятно, отнести к переотложенным, т.е. водным механическим образованиям. Кроме того, был взят образец поверхностной почвы возле входа в пещеру. Описание образцов приводится в табл. 1.

Для РФА-исследования были приготовлены девять навесок массой 30 мг каждая. Пробоподготовка заключалась в прессовании 30 мг образца в таблетку диаметром 5 мм на ручном прессе с использованием пресс-формы. Перед измерением таблетку упаковывали в полиуретановое кольцо между двумя слоями полиэтиленовой пленки толщиной 5 мкм и помещали в камеру для образцов. Для расчета содержания химических элементов в образцах были использованы стандартные образцы сравнения БИЛ-1 и СГХ-3. Погрешность результатов измерения содержания химических элементов не превышает 10%, что не превышает погрешности методики измерений.

Минеральный состав образцов определяли в Иркутске в аналитическом центре Института земной коры СО РАН методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного исследования методом РФА рыхлых пещерных отложений было установлено, что пробы содержат К, Са, Тi, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag. Результаты определения содержания химических элементов представлены в табл. 2. Во всех пробах наблюдается наибольшее содержание Са, Mn, Fe и Zn. Образец поверхностной почвы (105/14) по сравнению с образцами рыхлых пещерных отложений обеднен всеми элементами, за исключением Са. Такое же обеднение наблюдается для образца остаточных отложений, представленного продуктом выветривания безрудного вмещающего известняка (102/14). Наибольшие концентрации всех определяемых элементов, в том числе Ag, характерны для остаточных отложений из района Второй Пропasti (86/14, 87/14, 98/14, 99/14), которая представляет собой карстовый грот. Очевидно, что Са поступал из вмещающих пород, Fe, Zn, Mn – из руд. Повышенное содержание Sr и Mn, в целом, характерно для известняков. Следует также отметить, что пещеры являются важным источником получения палеоклиматической информации [10]. При изучении элементного состава пещерных отложений исследователь зачастую сталкивается с довольно “бедными” результатами химического анализа. Это связано с тем, что большая часть элементов растворяется и выносится из пещер. В данном случае можно отметить сохранность химических элементов, которая обеспечивается сухим теплым климатом. На сегодняшний момент нет надежных данных о возрасте осадочных отложений

Таблица 2. Содержание химических элементов в рыхлых отложениях пещеры Кан-и-Гут

№ образца	Элементное содержание, %, ppm																
	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Ag
	%										ppm						
70/14	0.7	6.2	0.4	0.01	0.77	4.06	0.002	2.43	0.02	0.05	–	32	70	92	56	3.9	1.2
71/14	–	23.9	0.3	–	1.01	7.58	0.017	0.79	0.07	0.24	–	61	–	232	92	–	6.2
86/14	–	18.1	0.7	0.03	12.8	57.3	0.018	0.36	0.04	0.23	–	120	–	232	92	2	6
87/14	–	27.7	1.3	0.04	9.18	75.9	0.025	1.47	0.05	0.29	–	192	–	473	116	9.7	8.6
98/14	–	39.9	0.5	0.01	3.71	21.8	0.007	2.79	0.07	0.31	–	75	–	418	121	8.9	3.6
99/14	–	24.9	0.4	0.01	10.8	15.4	0.01	0.51	0.04	0.20	–	50	66	216	57	13.8	15.7
102/14	–	67.1	0.2	–	0.09	0.33	–	0.019	–	0.005	–	2	41	8	6	0.1	0.4
104/14	2.5	11.9	0.4	0.01	0.47	3.44	0.017	0.078	0.006	0.04	9	34	208	49	66	1.3	2.5
105/14	0.9	11.8	0.5	0.01	0.14	3.06	0.001	0.025	0.002	0.02	–	49	131	28	96	0.8	0.7

Примечание: пробы 70/14, 71/14 взяты с нижнего горизонта; пробы 86/14, 87/14, 98/14, 99/14 взяты из Второй Пропasti и из разных точек в районе Второй Пропasti; пробы 102/14, 104/14 взяты в районе Главного входа; проба 105/14 взята на поверхности около Главного входа.

пещеры Кан-и-Гут, так как датирование натечных образований пещеры не проводилось. Однако, учитывая древний возраст пещеры, можно высказать предположение, что на данной территории в течение ~1000 лет сохранялся теплый сухой климат. Поскольку пещера представляет собой систему горных выработок, получение более подробной палеоклиматической информации не представляется возможным. Следует отметить, что на сегодняшний момент в пещере Кан-и-Гут зачастую бывает нелегко отличить древние искусственные выработки от естественных морфологических элементов пещеры. Что касается повышенных, по сравнению с другими образцами, концентраций определяемых элементов в пробах из Второй Пропасти (86/14, 87/14, 98/14, 99/14), то это, вероятно, связано с наибольшей рудоносностью пород в этой части пещеры. Это также доказывается и сосредоточением здесь древних выработок, на которые указывают сохранившиеся крепи.

ВЫВОДЫ

Получены новые аналитические данные о химическом составе рыхлых отложений пещеры-рудника Кан-и-Гут, которые являются в основном продуктами выветривания вмещающих пород. Пещера Кан-и-Гут представляет собой весьма необычный карстовый объект из-за того, что заложена в рудоносных породах, в отличие от большинства пещер, вмещающими породами для которых обычно служат безрудные, практически "чистые" в химическом отношении известняки и доломиты. В ходе дальнейших работ планируется

изучение химического состава вмещающих пород и других типов вторичных отложений для получения полной картины перераспределения химических элементов в данной пещере.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России.

Авторы благодарны Дудашвили С.Д., Цибанову В.В. и Филиппову А.Г. за организацию и проведение экспедиции по исследованию пещеры-рудника и академику Кузьмину М.И. за всестороннюю поддержку при выполнении работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дядюченко Л.В. В пещерах Киргизии. Фрунзе: Ментеп, 1970. 163 с.
2. Филиппов А.Г., Цибанов В.В. // Спелеология и спелестология. Набережные Челны: НИСПТР, 2012. С. 43.
3. Максимов Г.М. // Спелестологический ежегодник РОСИ. 1999. С. 81.
4. Филиппов А.Г., Мавлянов Г.Н. // Пещеры: Сб. науч. тр. 2013. Вып. 36. С. 122.
5. Соседко А.Ф. // Социалистическая наука и техника. № 12. Ташкент, 1935. С. 17.
6. Петров В.Н., Халматов А.Х., Пуркина З.А. // Спелеология и карстология. 2014. № 13. С. 54.
7. Максимович Г.А. Основы карстологии. Т. 1. Пермь: Пермское книжное издательство, 1963. 445 с.
8. Маркова Ю.Н., Кербер Е.В., Анчутина Е.А. и др. // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 52.
9. Дарьин А.В., Ракиун Я.В. // Научн. вестн. НГТУ. 2013. № 2(51). С. 112.
10. Maher B.A. // The Holocene. 2008. V. 18(6). P. 861.

First Geochemical Data on Loose Sediments in Kan-i-Gut Cave-Mine (Central Asia) from Synchrotron Radiation XRF Analysis

E. P. Bazarova, Yu. N. Markova, K. V. Zolotarev, Ya. V. Rakshun, Z. F. Ushchapovskaya

An elemental composition of loose sediments in Kan-i-Gut cave-mine located in the foothills of the Turkestan range (Kyrgyzstan) was determined by X-ray fluorescence analysis with the use of synchrotron radiation. Samples of loose sediments were selected from different points in the cave, from the entrance to the lower horizon. The first geochemical data on residual loose sediments in the Kan-i-Gut cave-mine were obtained. They allow to study in detail the little-known migration of chemical elements in the karstic cavities and specific conditions of their behavior with its ability remaining unchanged for a long time.

Сдано в набор 19.10.2015 г.	Подписано к печати 20.12.2015 г.	Дата выхода в свет 25.03.2016 г.	Формат 60 × 88 ¹ / ₈
Цифровая печать	Усл. печ. л. 14.0	Усл. кр.-отт. 1.9 тыс.	Уч.-изд. л. 14.0
	Тираж 129 экз.	Зак. 1066	Бум. л. 7.0
			Цена свободная

Учредители: Российская академия наук, Институт физики твердого тела РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
 Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
 Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099 Москва, Шубинский пер., 6