

УДК 543.51:546.791

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЫХЛЫХ ПЕЩЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕАЗИАТСКОГО РЕГИОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

© 2023 г. Е. П. Базарова^{1, *}, Ю. Н. Шолохова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук”, Иркутск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук”, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Проведено сопоставление элементного и минерального состава рыхлых отложений пещеры-рудника Кан-и-Гут (Средняя Азия). Полученные концентрации Mn, Fe и Zn согласовываются с минералами, определенными в составе образцов со среднего и нижнего горизонтов. Выявлены повышенные концентрации Y, а также корреляция этого элемента с As в исследованных образцах, что дает основания предполагать присутствие арсенатов иттрия в рыхлых образованиях. Минеральные ассоциации, обнаруженные в пещере-руднике, указывают на образование исходной карстовой полости в ходе сернокислого спелеогенеза. Впервые выявлен минерал гергейит для данного объекта.

DOI: 10.31857/S0367676522701101, EDN: KNLIRB

ВВЕДЕНИЕ

Отложение рыхлых осадков в подземных полостях контролируется локальными природными процессами, тесно связанными с палеоклиматической обстановкой в регионе. Рыхлые отложения пещер, вследствие постоянства температуры, давления, а также отсутствия освещения и угнетения биологических процессов в подземных условиях, способны долгое время оставаться неизменными и являться привлекательным объектом для различного рода геолого-геохимических исследований. Несмотря на это, пещеры вследствие своей труднодоступности и тяжелых условий для работы редко привлекают внимание профессиональных исследователей. Представленный нами материал является продолжением работы по изучению пещеры-рудника Кан-и-Гут [1, 2] в Средней Азии. Кан-и-Гуту посвящено большое число публикаций, наиболее полный обзор которых приводится в работе [3], при этом вторичные, в частности, рыхлые отложения данного объекта до сих пор малоизучены.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кан-и-Гут (другие названия: Кон-и-Гут, Рудник Погибели) представляет собой природно-техногенный объект, расположенный в Баткен-

ском районе на юго-западе Кыргызстана, на массиве Сары-Тоо, в предгорьях Туркестанского хребта. Подземная полость образована в массивных известняках среднего девона – нижнего карбона, также в районе пещеры закартированы песчаники, глинистые и кремнистые сланцы, спилиты и порфириновые диабазы [4]. Вмещающие породы включают в себя восемь рудных тел, сложенных первичными сульфидными рудами, которые включают такие минералы, как марказит FeS_2 , галенит PbS_2 , сфалерит ZnS_2 , тетраэдрит $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, джемсонит $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{16}$, пирит FeS_2 и халькопирит CuFeS_2 , и вторичными окисленными рудами. Состав рудных тел подробно описан в работах [5–7].

Кан-и-Гут является Pb-Zn-Ag месторождением, которое разрабатывалось с XI века. На сегодняшний момент исходная карстовая полость совмещена с искусственными горными выработками. По данным маркшейдерских материалов, дополненных спелеологическими съемками [8] суммарная длина ходов пещеры-рудника по состоянию на 2013 г. составляла 4710 м при амплитуде 201 м. В последующие годы протяженность и амплитуда подземной системы могли уменьшиться, так как пещера-рудник находится в сейсмически активном районе и в полости часты обвалы. При этом большая часть ходов относится

именно к рудничным выработкам 20 века, а протяженность естественной части пещеры (во многих местах весьма трудно отличимой от древних выработок) составляет около 735 м [8]. Естественная часть Кан-и-Гута представляет собой пещеру комбинированного типа, сочетая вертикальные и горизонтальные участки, ходы и гроты, наиболее обширными из которых являются Первая и Вторая Пропасти. В 2014 г. пещера имела четыре естественных входа (наиболее крупным является аркообразный Главный вход), расположенных на склоне выше русла ручья Занкур-сай, но, по вышеуказанным причинам, за прошедшие годы число входов могло измениться. Также существует два искусственных входа (штольни).

Пещера-рудник теплая (температура в апреле 2014 г. составляла от +9 до +16.5°C [9]) и практически безводная, наблюдаются небольшие лужи и капез в отдельных местах, по-видимому, конденсационного и, возможно, в дождливые периоды инфильтрационного происхождения.

Отбор образцов проводился в ходе научно-исследовательской экспедиции в 2014 г. (руководитель А.Г. Филиппов). В различных точках пещеры-рудника были взяты 11 образцов рыхлых отложений. Элементный состав образцов был получен методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением синхротронного излучения (РФА СИ) на экспериментальной станции “РФА-СИ” 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” с рабочими плоскостями. Регистрация флуоресцентного излучения выполнялась при помощи полупроводникового детектора Oxford PentaFET с площадью кристалла 10 мм² и энергетическим разрешением порядка 135 эВ на линии К-альфа линии железа (5.9 кэВ). Измерения образцов рыхлых отложений из п. Кан-и-Гут выполнялись в соответствии с методикой выполнения измерений, описанной в работе [10] при энергии падающего излучения 26 кэВ и времени регистрации спектра 300 секунд. Для исследования было приготовлено 11 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 полиэтиленовое кольцо между двумя слоями полиэтиленовой пленки толщиной 5 мкм и помещали в камеру для образцов. Для расчета содержаний химических элементов в образцах были использованы стандартные образцы сравнений БИЛ-1 и СГХ-3 [1, 2].

Определение минерального состава всех образцов производилось в Иркутске в аналитиче-

ском центре Института земной коры СО РАН методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 на CuK_α -излучении. Кроме того, минеральный состав образцов (за исключением образца поверхностной почвы) определялся на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350/X-max 20 в Горном институте УрО РАН в г. Пермь аналитиком Коротченковой О.В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При помощи проведенного РФА СИ исследования отложений получены содержания К, Са, Тi, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Мо и Ag. По сравнению с кларковыми значениями химических элементов в земной коре [11] для образцов из пещеры-рудника Кан-и-Гут повышены содержания Mn, Zn, As и Ag, в меньшей степени повышены содержания Са, Fe, V, Ga, Y, Мо, понижены содержания К и Sr (рис. 1).

Элементный состав рыхлых отложений тесно связан с минеральным составом пробы, указывая на присутствие тех или иных минералов. Для проб из нижней и средней частей подземной системы отмечаются повышенные относительно проб из верхней части системы концентрации Mn, Fe и Zn. Рентгенофазовым анализом и методом электронной микроскопии в данных пробах были выделены такие минералы, как гетит $\text{FeO}(\text{OH})$, гематит Fe_2O_3 , окислы Mn, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, смитсонит ZnCO_3 , что согласуется с элементным составом. Также в данных пробах отмечались повышенные, относительно проб с верхнего горизонта, содержания Ag, As, Ga, Мо и Y. Нами не были обнаружены минералы, присутствие которых могло вызвать увеличение концентраций перечисленных элементов, но ранее исследователями отмечалось присутствие самородного серебра в марганцевых окислах [5], а также Ag- и As-содержащие минералы пираргирит Ag_3SbS_3 и полибазит $[(\text{Ag}, \text{Cu})_6(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_7][\text{Ag}_9\text{CuS}_4]$ среди первичных сульфидных руд [7]. Что касается Ga и Мо, то, вероятно, они являются примесями в сульфидах. Повышенные концентрации Y могут говорить о не обнаруженных пока Y-содержащих минералах.

Для уточнения генетической природы элементов был проведен кластер-анализ R-типа, который выявляет корреляцию между изучаемыми элементами. На дендрограмме (рис. 2) можно видеть две обособившиеся группы, которые имеют отрицательную корреляцию.

В первую группу входят К, Sr и Br, в обширную вторую группу – Ti, V, Fe, Rb, Mn, Cu, Ga, As, Y, Zr, Mo, Ag, Zn и Са. Во второй группе наблюдается положительная корреляция между Ga, As и Y, что может указывать на присутствие Y и Ga в арсенатах. Корреляция Ti, V, Fe и Rb, вероятно,

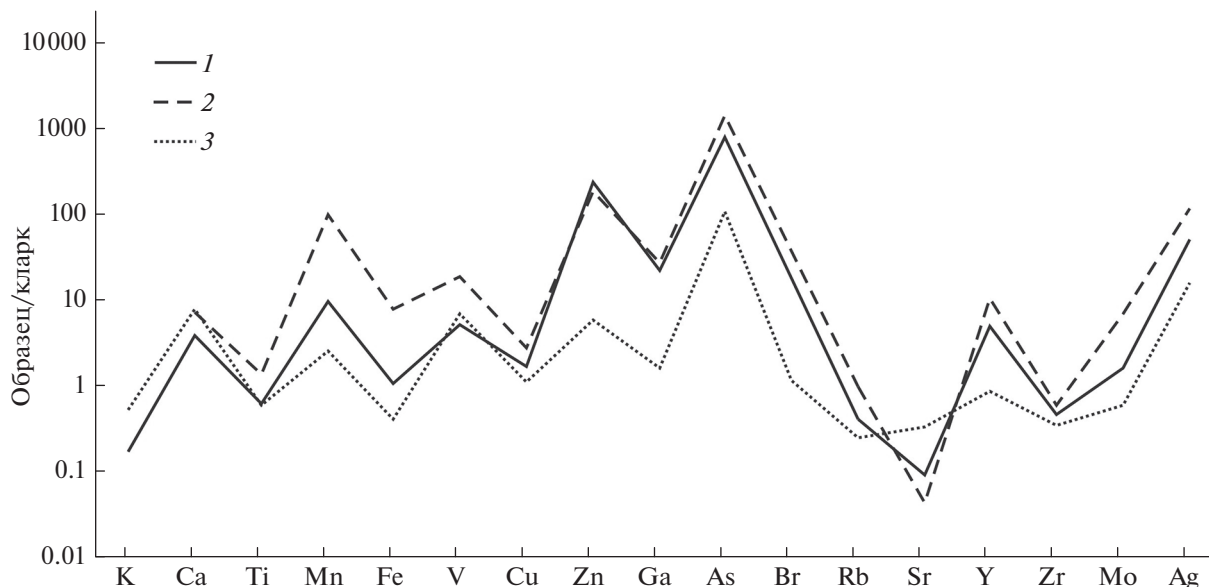


Рис. 1. График содержания химических элементов в рыхлых отложениях п. Кан-и-Гут, нормированных на средние содержания элементов в земной коре по [11]. Приводятся средние значения для образцов с нижнего горизонта (1), средней (2) и верхней (3) частей пещеры-рудника.

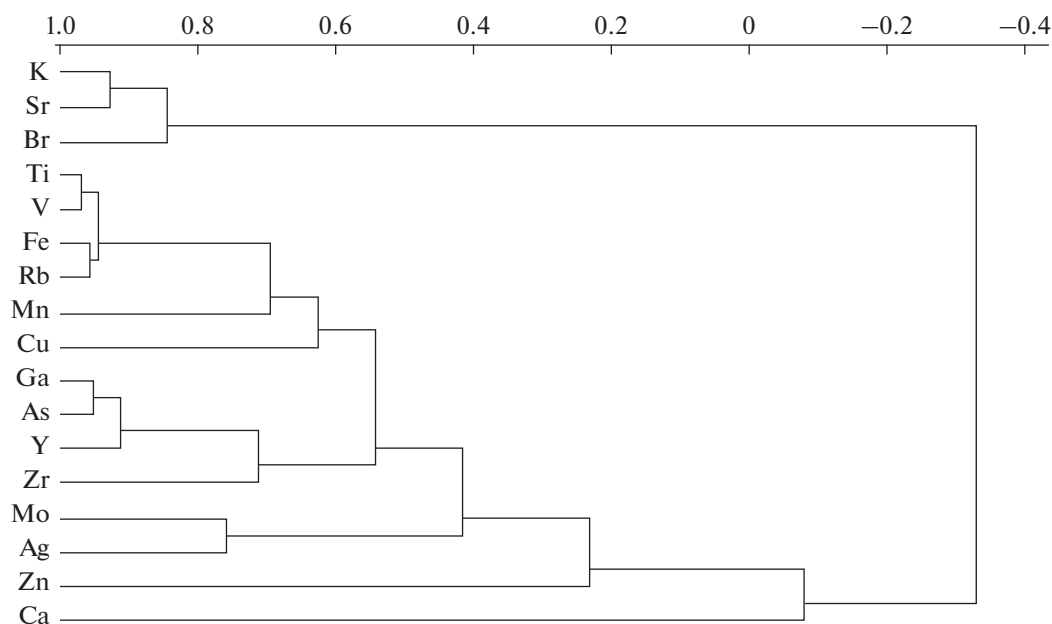


Рис. 2. Дендрограмма кластер-анализа R-типа для рыхлых отложений п. Кан-и-Гут по данным РФА СИ.

объясняется примесями в гематите и гетите. С этой группой слабо коррелируют Mn и Cu, которые образуют собственные минералы (пиролюзит, псиломелан, малахит) [7]. Корреляция Mo и Ag может быть вызвана их совместным присутствием в первичных сульфидных рудах, откуда они переходят в рыхлые вторичные отложения. Слабая корреляция Zn с прочими элементами второй группы, возможно, объясняется различными стадиями формирования оруденения. Месторождение Кан-и-Гут относят к месторожде-

ниям гидротермального генезиса [7, 12], и можно предположить последовательное отложение из рудных растворов сульфидов Zn, Pb и Fe в восстановительных условиях, а затем, при смене условий на окислительные, окислов Fe и Mn. Для проверки этой гипотезы необходимы дальнейшие исследования.

Отрицательная корреляция между двумя основными группами элементов указывает, вероятно, на их разную генетическую природу. Источником элементов обширной второй группы явля-

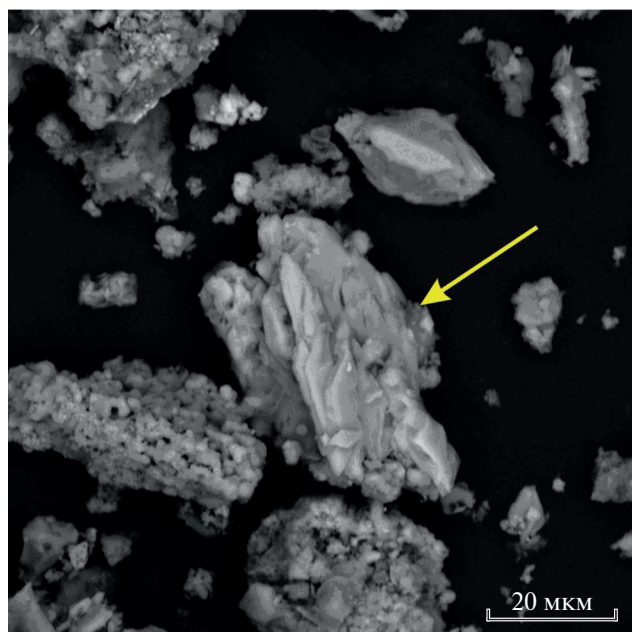


Рис. 3. Сросток кристаллов гергейита (указан желтой стрелкой).

ются первичные и окисленные руды; источником Sr и Br из первой группы, по-видимому, следует считать вмещающие карбонатные и терригенные породы. Что касается K, повышенное содержание которого было отмечено для пробы из привходового грота (рис. 1), то при исследовании образца на электронном микроскопе, помимо кальцита, гипса и глинистых частиц, был обнаружен K-содержащий минерал гергейит $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ (рис. 3). Ранее данный минерал был описан только для соляных месторождений [13], в пещере-руднике Кан-и-Гут он обнаружен впервые. Источник калия для образования гергейита на данный момент не вполне понятен. Возможно, таким источником являются мелкие пропластки глинистых сланцев среди известняков, которые размываются конденсационными водами, либо поверхностная почва, сносимая в привходовой грот осадками и ветром. Также калий может содержаться в гуано летучих мышей и птиц, залетающих в привходовой грот.

Вторичные отложения пещеры, в том числе рыхлые, являются индикторами генезиса и этапов развития подземной полости, которые, в свою очередь, зависят от климатических условий на поверхности. Сульфатные минералы, отмеченные в этой работе и ранее [1, 2, 7], указывают на процессы с участием серной кислоты, возникающей при окислении сульфидов. Учитывая широкое распространение сульфатных минералов, п. Кан-и-Гут является частным случаем сернокислого спелеогенеза (SAS) [14]. Ранее отмечалось [15], что интенсивное растворение вмещающих карбонатных пород для этой подземной

полости происходило во время влажных эпох, в сухие периоды сменяясь накоплением связанной серной кислоты в формах ярозита и гидратированных сульфатов, а во время нового периода более влажного климата связанная серная кислота извлекалась, что приводило к усилению сернокислого карстообразования. Судя по тому, что добыча полезных ископаемых в п. Кан-и-Гут велась уже в 11 веке, осушение подземной полости произошло более тысячи лет назад, по-видимому, вследствие смены климата на более сухой и теплый. Отсутствие сортированности и слоистости в скоплениях рыхлых осадков в пещере-руднике, как и сохранность в них химических элементов, указывает на формирование отложений в безводной обстановке, что является малораспространенным случаем для подземных пустот. Как показали данные электронной микроскопии, в отложениях совместно с вторичными минералами присутствуют также и частицы первичных сульфидных руд, что указывает на осыпание рыхлого материала со стен, в том числе в местах выхода первичных руд. Такое активное разрушение стен и потолка пещеры мы связываем с ростом сульфатов в трещинах коренной породы, что вызывает отслаивание ее частиц. Так как водотоки в пещере отсутствуют, сульфатные минералы могут формироваться только под влиянием конденсационной влаги, образование которой в карстовых полостях обычно происходит в теплый период [16]. Таким образом, несмотря на в целом стабильные условия в пещерах, скопления рыхлых осадков в них и их минеральный и химический состав указывают не только на сухой и теплый климат в данном регионе в течение последнего тысячелетия, но также являются индикаторами циклов увлажнения и осушения внутри подземной полости.

В целом по данным исследования отложений Кан-и-Гут можно выделить следующие этапы формирования пещеры-рудника: 1) образование первичных рудных тел в толще осадочных пород; 2) формирование первичных подземных пустот вследствие просачивания по трещинам метеорных вод, окисления сульфидов с выделением серной кислоты и растворения вмещающих карбонатов; 3) осушение подземной полости вследствие смены климатических условий; 4) первый и второй антропогенные этапы (разработка месторождения ручными методами в 11 веке и механическими методами в 20 веке); 5) разрушение пещеры-рудника и образование большого объема рыхлых отложений при сезонных сменах влажности-осушения, а также в результате обвалов при землетрясениях. Судя по динамике обвалов за последние годы, со временем естественные ходы пещеры и рукотворные ходы в мягких окисленных рудах, вероятнее всего, окажутся захоронены рыхлыми отложениями, но сохранятся выработки 20 века в тех местах пещеры-рудника, где от-

сутствуют окисление сульфидных тел и разрушение вмещающих пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи трех аналитических методов, в том числе и рентгенофлуоресцентного анализа с применением синхротронного излучения, было проведено сопоставление элементного и минерального состава рыхлых отложений необычного природно-техногенного объекта пещеры-рудника Кан-и-Гут. Полученные концентрации Mn, Fe и Zn согласовываются с выявленными в образцах со среднего и нижнего горизонтов минералами. Учитывая повышенные концентрации Y, а также корреляцию этого элемента с As в рыхлых образованиях исследованных образцов, можно предполагать присутствие арсенатов иттрия, и, возможно, Y- и PЗЭ-содержащих минералов, которые могут быть источником отмечавшейся ранее [4] повышенной радиоактивности пород и руд в пещере. Минеральные ассоциации, обнаруженные в пещере-руднике, указывают на образование исходной карстовой полости в ходе сернокислого спелеогенеза и на продолжение данного процесса в меньших объемах на отдельных участках пещеры-рудника (окисление сульфидов с образованием сульфатных минералов, разрушение вмещающих пород). Кратко охарактеризованы этапы формирования пещеры-рудника. Впервые был выявлен минерал гергейит для данного объекта.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России. В исследованиях было задействовано оборудование ЦКП “Геодинамика и геохронология” Института земной коры СО РАН в рамках гранта № 075-15-2021-682.

Авторы благодарны А.Г. Филиппову, В.В. Цибанову и С.Д. Дудашвили за организацию и проведение экспедиции и О.И. Кадебской и О.В. Коротченковой за проведенные анализы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bazarova E.P., Markova Yu.N., Zolotarev K.V. et al. // J. Surf. Invest. X-Ray. Synchrotron. Neutron. Tech. 2016. V. 10. No. 2. P. 361.
2. Bazarova E.P., Markova Yu.N. // Proc. 8th Int. Siberian Early Career GeoSci. Conf. (Novosibirsk, 2016). P. 137.
3. Филиппов А.Г., Цибанов В.В. // Спелеология и спелеология. 2021. № 1. С. 87.
4. Филиппов А.Г., Мавлянов Г.Н. // Мужвузов. сборн. научн. трудов Пещеры. № 36. (Пермь, 2013). С. 123.
5. Соседко А.Ф. // Социалист. наука и техн. 1935. № 12. С. 17.
6. Крейтер В.М., Смирнов В.И. // Труды Таджикско-Памирской экспедиции. № 97. Энергетика и полезные ископаемые. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1937. С. 337.
7. Петров В.Н., Халматов А.Х., Пуркина З.А. // Спелеология и карстология. 2014. № 13. С. 54.
8. Цибанов В.В., Филиппов А.Г., Дудашвили А.С. // Спелеология и карстология. 2013. № 10. С. 5.
9. Филиппов А.Г., Базарова Е.П., Белоусов В.И. и др. // Мужвузов. сборн. научн. трудов Пещеры. № 37. (Пермь, 2014). С. 95.
10. Маркова Ю.Н., Кербер Е.В., Анчутина Е.А. и др. // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 52.
11. Складов Е.В., Гладкокуб Д.П., Донская Т.В. и др. Интерпретация геохимических данных: М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.
12. Крейтер В.М. // В кн.: Научные итоги работ Таджикско-Памирской экспедиции. М.–Л.: ГОНТИ, 1936. С. 508.
13. Чайковский И.И. // Записки РМО. 2011. № 3. С. 83.
14. Audra P., Gazquez F., Rull F. et al. // Geomorphology. 2015. V. 247. P. 25.
15. Filippov A., Bazarova E. // Proc. Int. Sci. Meet. “Man and Karst 2017” (Zadar, 2017). P. 20.
16. Дублянский В.Н., Дублянский Ю.В. // Мужвузов. сборн. научн. трудов Пещеры. № 27–28. (Пермь, 2001). С. 51.

Complex study of loose cave deposits of the central Asian region using X-ray analysis methods

E. P. Bazarova^{a,*}, Yu. N. Sholokhova^b

^aInstitute of the Earth Crust of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

^bVinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

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

The elemental and mineral composition of loose sediments from the Kan-i-Gut mine-cave (Central Asia) was compared. The obtained concentrations of Mn, Fe, and Zn agree with the minerals determined in the composition of samples from the middle and lower horizons. Increased concentrations of Y, as well as the correlation of this element with As in the researched samples were revealed, which gives grounds to assume the presence of yttrium arsenates in the loose formations. The mineral associations found in the mine-cave indicate the formation of the original karst cavity during sulfuric acid speleogenesis. The mineral gergeite was identified in this site for the first time.