

Гипотезы, сообщения, дискуссия

УДК 624.131.1. (571.5)

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОТЛОЖЕНИЙ ПЕЩЕРЫ ГОРОМЭ

Т.Г. Рященко¹, С.И. Штельмах²

^{1,2}Институт земной коры СО РАН, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128.

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Рассматриваются результаты изучения микроэлементного состава отложений (аргиллиты, глины, пески) пещеры Горомэ, расположенной в Восточном Саяне (Окинское плато). Впервые методом рентгенофлуоресцентного анализа определено содержание 20 микроэлементов – токсичных, преобладающих и второстепенных; исследовано их распределение в различных разновидностях отложений; выполнен сравнительный анализ с «наземными» объектами (глинистым и лессовым аллювием, древними озерными глинами, техногенными образованиями); использована программа «Кластер Q-типа».

Суммарные концентрации указанных групп микроэлементов определяются составом отложений: максимум токсичных и второстепенных компонентов зафиксирован в «аргиллитах» и песчаном пещерном аллювии, минимум – в тонкозернистом песке; преобладающие компоненты (фтор, барий, цирконий, частично стронций) распределены стабильно.

К числу особенностей пещерных образований относятся их обогащение фтором (до 1097 ppm), преобладание ванадия в составе токсичной группы (до 377 ppm) и ничтожные концентрации олова и мышьяка (<4–10 ppm).

Ключевые слова: микроэлемент; токсичность; концентрация; содержание; сравнительный анализ; кларк; кластер Q-типа.

GOROME CAVE DEPOSIT MICROELEMENT STRUCTURE

T.G. Ryashchenko, S.I. Shtelmakh

Institute of the Earth's Crust SB RAS, 128 Lermontov St., Irkutsk, 664033, Russia.

Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russia.

The article considers the results of the trace-element composition study of sediments (argillites, clays, sands) from the Gorome cave located in the East Sayan (Oka plateau). For the first time the content of 20 trace elements (toxic, prevailing and secondary) has been determined with the use of the method of X-ray fluorescence analysis (XRF). Distribution of the elements in various sediments has been explored. The study involves a comparative analysis with "surface" objects including clay and loess alluvium, ancient lacustrine clays, man-made mineral formations; it also uses a "Q-type cluster" program.

The total concentrations of the specified groups of trace elements are determined by the sediment composition: the maximum of toxic and minor components is registered in "argillites" and sandy cave alluvium, minimum – in the fine-grained sand, whereas dominant components (fluorine, barium, zirconium, partly strontium) are distributed stably.

Cave formations are characterized with the following features: fluorine enrichment (up to 1097 ppm), vanadium prevalence in the composition of toxic groups (up to 377 ppm) and negligible concentrations of tin and arsenic (<4–10 ppm).

Keywords: trace element; toxicity; concentration; content; comparative analysis; clark; Q-type cluster.

¹Рященко Тамара Гурьевна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института земной коры СО РАН, профессор кафедры прикладной геологии Института недропользования ИРНТУ, тел.: (3952) 426133, e-mail: ryashenk@crust.irk.ru

Ryashchenko Tamara, Doctor of Geological and Mineralogical sciences, Leading Researcher at the Institute of the Earth's Crust SB RAS, Professor of the Department of Applied Geology of the Institute of Subsoil Use INRTU, tel.: (3952) 426133, e-mail: ryashenk@crust.irk.ru

²Штельмах Светлана Ивановна, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, тел.: (3952) 426133, e-mail: ryashenk@crust.irk.ru

Shtelmakh Svetlana, Candidate of Geological and Mineralogical sciences, Researcher, tel.: (3952) 426133, e-mail: ryashenk@crust.irk.ru

Введение. Летом 2006 г. в Восточном Саяне в пределах Окинского плато на одном из притоков р. Оки (Республика Бурятия) местными охотниками была найдена крупная карстовая пещера Горомэ, заложенная в известняках. В январе и марте 2008 г. в этой пещере проведены съемочные работы, изучен видовой состав найденных остатков фауны млекопитающих и отобраны образцы отложений, покрывающих дно (сухие пещерные глины, пески) и образующих по стенкам литифицированные глинистые разновидности (полосчатые аргиллиты) [1]. В грунтоведческую группу лаборатории инженерной геологии и геоэкологии Института земной коры СО РАН (ИЗК СО РАН) переданы шесть образцов этих отложений, которые были детально рассмотрены с использованием лупы четырехкратного увеличения. Приведем их описание, выполненное в лабораторных условиях:

1 – «аргиллит» (образец можно разбить только молотком, поверхность излома неровная, раковистой формы), сильно ожелезненный, окрашен преимущественно в серые тона; отлично выражена горизонтальная тонкая слоистость (полосчатость) за счет чередования темно-серых и сильно ожелезненных охристых полос толщиной 0,2–0,3 мм; в воде образец быстро размокает (за три минуты);

2 – «аргиллит», аналогичный вышеописанному, слоистость здесь горизонтальная или волнистая (чередование темно-серых и желтоватых полос толщиной до 0,1 мм), участками отмечается реакция с соляной кислотой;

3 – глина серая; в пакете много кусочков в виде остроугольной «щебенки» размерами 2–3 см, которая легко растирается пальцами до пылеватой массы; на изломе этой «щебенки» в лупу заметна очень тонкая слоистость и точечные многочисленные макропоры; кусочки легко расслаиваются, поверхность расслаивания раковистой формы;

4 – глина светло-серая пылеватая; в пакете имеются небольшие остроугольные очень легкие кусочки (0,5–1,0 см), они легко ломаются и растираются пальцами, реагируют с соляной кислотой;

5 – песок желтовато-серый, тонкозернистый, пылеватый; видны включения темноцветных минералов;

6 – пещерный аллювий, представлен коричневато-серым, хорошо окатанным разнозернистым песчаным материалом.

Проведены комплексные аналитические исследования указанных образцов. В статье рассматриваются результаты рентгенофлуоресцентного анализа [4, 5], с помощью которого в Аналитическом центре ИЗК СО РАН определено содержание 20 микроэлементов: V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sn, F, Ba, Zr, Sr, La, Ce, Nb, Nd, Rb, Ga, Y. Эти данные получены впервые, поэтому имеют пионерный характер для региона. Кроме того, для оценки особенностей микроэлементного состава пещерных образований необходимо их сопоставление с другими «наземными» объектами, в качестве которых были выбраны глинистые и лессовые отложения аллювиального верхнечетвертичного комплекса (районы гг. Шелехова, Иркутска, Саянска) и озерные палеоген-неогеновые глины (район г. Биробиджана). По указанным объектам выполнялись аналогичные исследования их микроэлементного состава [8].

Характеристика микроэлементного состава пещерных отложений. Концентрации указанных микроэлементов определялись с помощью спектрометра S8 TIGER (Германия, фирма Брукер). Анализируемый на этом приборе материал прессуется в таблетки одинаковой плотности на полуавтоматическом прессе HERZOG НТР 40; минимальная масса растертого образца (диаметр частиц – <0,074 мм) – 1,0–1,5 г; в качестве подложки используется борная кислота.

Все микроэлементы можно разделить на три группы: токсичные (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sn), преобладающие по содержанию (F, Ba, Zr, Sr) и второстепенные (концентрации <50–100 ppm). Разделение выполнено только для исследованных объектов; группа токсичных элементов выделена в соответствии с работой [8], тем более что сравнительный анализ микроэлементного состава пещерных отложений проводился по ее результатам.

Токсичные компоненты приведены в табл. 1. Для всех шести разнородных по составу образцов («аргиллиты», глины, пески) отмечены ничтожное содержание олова (<4 ppm), а также близкие концентрации мышьяка и свинца. Остальные компоненты существенно

различаются по содержанию. В «аргиллитах» отмечаются максимальные концентрации V, Cr, Ni, Zn; песчаный пещерный аллювий обогащен Co, V, Cr, Zn; в тонкозернистых песках заметно сокращается содержание всех основных токсичных компонентов.

Рассчитано суммарное количество микроэлементов (за исключением Pb, As, Sn) для каждого образца (рис. 1). Максимальные значения зафиксированы для аргиллита и песчаного пещерного аллювия, в тонкозернистом песке сумма резко снижается. Первое место занимает ванадий (120–377 ppm) (см. табл. 1).

Преобладающие и второстепенные компоненты приведены в табл. 2. К числу преобладающих компонентов

Таблица 1

Токсичные микроэлементы в отложениях пещеры

Отложение	Номер образца	Содержание микроэлементов, ppm								
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Sn
«Аргиллит»	1	367	214	60	144	94	212	18	8	5
«Аргиллит»	2	377	209	58	127	91	199	20	8	<4
Глина	3	260	178	36	89	62	135	17	10	4
Глина	4	233	148	38	76	53	114	17	6	<4
Песок	5	120	85	21	53	25	67	12	5	<4
Песок (пещерный аллювий)	6	289	167	167	96	76	160	19	25	<4

Примечание. Ppm = 0,0001%.



Рис. 1. Суммарное содержание токсичных микроэлементов в пещерных отложениях: здесь и на рис. 3, 4: образцы 1, 2 – «аргиллит»; 3, 4 – глина; 5 – тонкозернистый песок; 6 – разнородный песок (пещерный аллювий)

Таблица 2

Преобладающие и второстепенные микроэлементы в отложениях пещеры

Отложение	Номер образца	Содержание микроэлементов, ppm										
		Преобладающие				Второстепенные (<50–100 ppm)						
		F	Ba	Zr	Sr	La	Ce	Nb	Nd	Rb	Ga	Y
«Аргиллит»	1	929	611	184	76	39	77	22	38	73	19	35
«Аргиллит»	2	1074	634	178	75	55	86	20	44	74	18	36
Глина	3	939	655	167	135	28	48	25	27	56	18	26
Глина	4	864	646	140	154	30	68	22	28	50	15	24
Песок	5	607	642	110	388	24	34	20	21	30	17	20
Песок (пещерный аллювий)	6	1097	905	152	106	32	63	20	27	57	16	27

относятся фтор, барий, цирконий (110–1097 ppm); в эту группу попадает и стронций, исключение составляют аргиллиты, в которых его концентрация уменьшается до 75 ppm. Первенство принадлежит фтору; к числу общих признаков можно отнести стабильные концентрации бария и циркония.

Известно, что фтор является токсичным элементом; кларковое значение его концентрации в земной коре – 660 ppm [2]; установлена связь с механическим составом почвы: в песчаных разновидностях фтор составляет 20–150 ppm, в тяжелых суглинистых – 450–1200 ppm [7]. Исследованные пещерные «аргиллиты» и глины содержат 32–77% глинистой фракции (<0,002 мм), с которой, по всей вероятности, и связан фтор. Некоторую загадку представляют раз-

нозернистые пески, обогащенные этим микроэлементом.

Выполнен расчет суммарного содержания преобладающих (с учетом фтора) и второстепенных микроэлементов в образцах (рис. 2, 3).

По сумме преобладающих компонентов выделяется песчаный пещерный аллювий, остальные разновидности особых различий не имеют (см. рис. 2).

Второстепенные микроэлементы сосредоточены в «аргиллитах»; в тонкозернистом песке их суммарное содержание сокращается; глины и песчаный аллювий занимают промежуточное положение (см. рис. 3).

В «аргиллитах» отмечается повышенная концентрация La, Ce, Nd, Rb, Y (см. табл. 2).

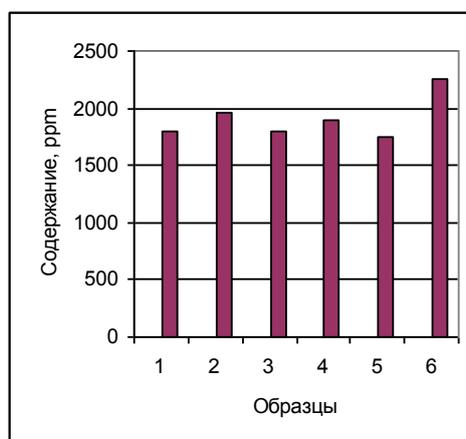


Рис. 2. Суммарное содержание преобладающих микроэлементов в пещерных отложениях (условные обозначения см. на рис. 1)

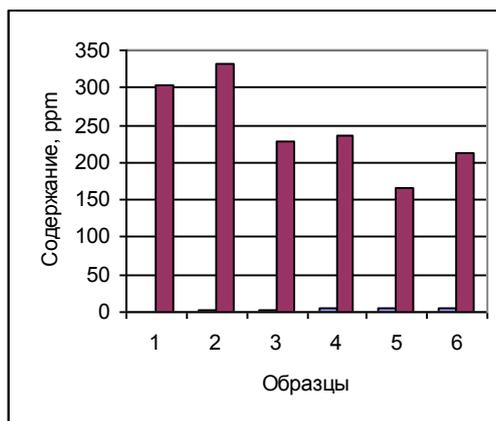


Рис. 3. Суммарное содержание второстепенных микроэлементов в пещерных отложениях (условные обозначения см. на рис. 1)

На основе приведенных табличных и графических данных можно заключить следующее: «аргиллиты» обогащены токсичными и второстепенными микроэлементами; концентрации F, Ba, Zr, Sr относительно стабильны (видимо, существовал единый источник их поступления); тонкозернистый пылеватый песок содержит минимум токсичных и второстепенных микроэлементов; песчаный пещерный аллювий отличается максимальным присутствием фтора и заметным количеством других токсичных компонентов.

Сравнительный анализ пещерных отложений и «наземных» объектов. Сравнительный анализ выполнялся по двум позициям: содержание токсичных компонентов (кларковые значения и

показатель загрязнения); группирование изученных объектов методом кластерного анализа Q-типа.

Кларковые значения и показатель загрязнения. Рассчитаны соотношения максимальной концентрации элемента C_{max} к кларку C_{kl} по А.П. Виноградову: $Kt = C_{max} / C_{kl}$. Расчеты выполнены по токсичным элементам, поэтому назовем эти соотношения «коэффициентом токсичности». Для сравнения использованы данные по контрольной инженерно-геологической скважине 1ШС (г. Шелехов), а также материалы ранее выполненных исследований для глинистых и лесовых отложений аллювиального и озерного комплексов из различных районов [8] (табл. 3).

Таблица 3

«Коэффициенты токсичности» пещерных образований, глинистых и лесовых отложений аллювиального и озерного комплексов различных районов (сравнительный анализ)

M	C _{kl}	Пещерные отложения (ar, gln, ps)		Глинистый аллювий (Шелехов)		Глинистый аллювий (Иркутск)	Лесовый аллювий (Саянск)	Озерные глины (Биробиджан)
		C _{max}	Kt	C _{max}	Kt	Коэффициент токсичности Kt		
V	90	367	4,1	105	1,2	1,9	1,9	1,6
Cr	83	214	2,6	121	1,5	1,9	2,1	1,5
Co	18	64	3,6	21	1,2	1,8	0,9	1,3
Ni	58	144	2,5	60	1,0	1,5	1,3	2,1
Zn	83	212	2,6	82	1,0	1,9	1,0	0,7
Cu	47	94	2,0	34	0,7	0,7	0,9	1,0
Pb	16	20	1,3	23	1,4	6,3	2,3	4,8
F	660	1097	1,7	957	1,5	содержание фтора не определялось		

Примечание. M – микроэлементы; C_{kl} – кларк по А.П. Виноградову, ppm; C_{max} – максимальное содержание микроэлемента, ppm; Kt = C_{max} / C_{kl}; ar – «аргиллиты», gln – глины, ps – пески.

Установлено, что в пещерных отложениях различного состава («аргиллиты», глины, пески) шесть микроэлементов из восьми характеризуются повышенными «коэффициентами токсичности»: их максимальное содержание в 2–4 раза превышает кларковые значения (исключением является свинец и фтор) (см. табл. 3).

Далее по специальной формуле был рассчитан показатель Z_c , который характеризует слабую (7–18), среднюю (19–40) и сильную (>40) степень загрязнения почв и различных по составу отложений [3]. В исследованных пещерных образцах указанный показатель для «аргиллитов» оказался равным 44–50, разнозернистых песков аллювия – 44, глин – 25–32; минимальное значение (15) отмечено в тонкозернистых песках. Наибольшее загрязнение, следовательно, имеют аргиллиты и пещерный песчаный аллювий. В качестве сравнительного «наземного» объекта можно назвать техногенные отложения строительной площадки в районе г. Иркутска (вторая ангарская терраса правобережья около нижнего бьефа плотины Иркутской ГЭС), показатель загрязнения Z_c которых составляет 19–21 [6]; глинистый аллювий контрольной скважине 1ШС (г. Шелехов) мощностью 12 м характеризуется показателем в пределах 14–32 (минимальное значение отмечено в верхней части разреза). Таким образом, пещерные образцы следует отнести к сильно- и среднезагрязненным разновидностям, но, поскольку явный источник загрязнения нам неизвестен, следует говорить о некоторой аномалии этого явления.

Группирование изученных объектов. По объединенной выборке, включающей образцы пещерных отложений (№ 1–6) и глинистый аллювий скважины 1ШС (№ 7–12), мы провели их группирование с помощью кластерного анализа Q-типа. Объекты группируются в кластеры по степени сходства между ними относительно анализируемых признаков: на графике-

дендрограмме по горизонтальной оси указывается «евклидово расстояние» r – мера близости между объектами (от 0 до +1), вертикальной – номера объектов.

В соответствии с принятым подразделением микроэлементов на три группы с учетом их токсичности (первая группа) и содержания (вторая группа – преобладающие, третья – второстепенные) в аналогичном порядке была проведена кластеризация образцов, представляющих пещерные отложения и глинистый аллювий скважины 1ШС.

Кластеризация по содержанию токсичных микроэлементов произошла следующим образом (рис. 4). Выделились две самостоятельные группы (степень близости между ними весьма слабая): первая включает пещерные отложения (образцы 1, 2, 3, 4, 6), причем особое место занимают «аргиллиты» (1, 2 – очень близки по содержанию токсичных микроэлементов) и пещерный песчаный аллювий (6 – отличается от других объектов, поскольку уровень близости снижается до 0,4); во вторую группу попали все образцы аллювия (10, 12, 9, 7, 11, 8) и один (5), представляющий тонкозернистый песок из пещеры, при этом отмечается высокий уровень близости между объектами (0,05–0,20). Графический метод подтвердил обнаруженные ранее существенные отличия пещерных образований по содержанию токсичных микроэлементов.

Во втором случае, когда кластеризация выполнялась по содержанию четырех преобладающих элементов, картина получилась следующей (рис. 5).

В первую группу попали четыре пещерных образца (1, 3, 4, 2), во вторую – образцы глинистого аллювия (7, 8, 12, 9, 10); обе группы характеризуются близостью признаков (0,4). Особое (самостоятельное) место занимает шестой объект – это пещерный аллювий. Третью группу образуют тонкозернистый пещерный песок (5) и серый суглинок старичной фации аллювия

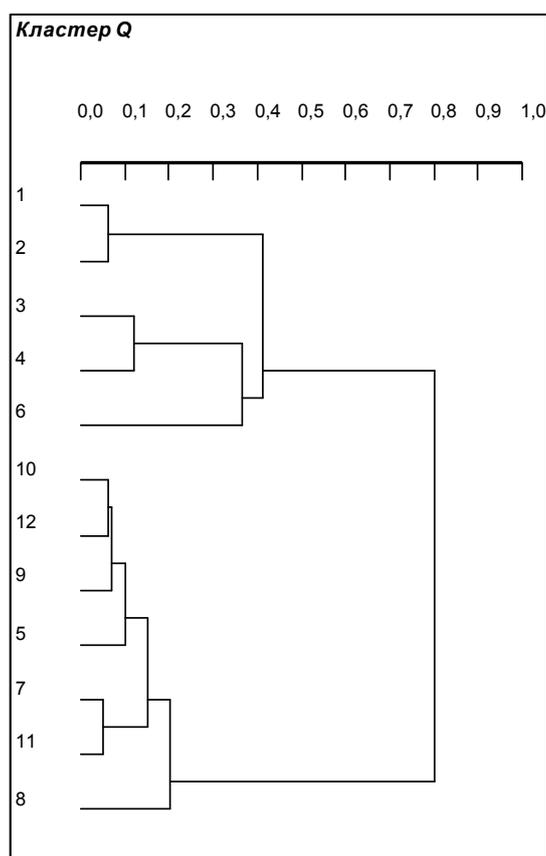


Рис. 4. Группирование образцов пещерных отложений («аргиллиты», глины пески) и глинистого аллювия (скважина 1ШС) по содержанию токсичных микроэлементов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As)

с глубины 8,0 м (11); эта «пара» существенно отличается от остальных объектов (уровень близости очень низкий – 0,8). Таким образом, исследованная группировка по концентрации преобладающих элементов особых различий не

имеет; исключение составляют два объекта: в тонкозернистом пещерном песке и сером суглинке старичной фации аллювия (это нижняя часть разреза скважины 1ШС) резко понижается содержание фтора.

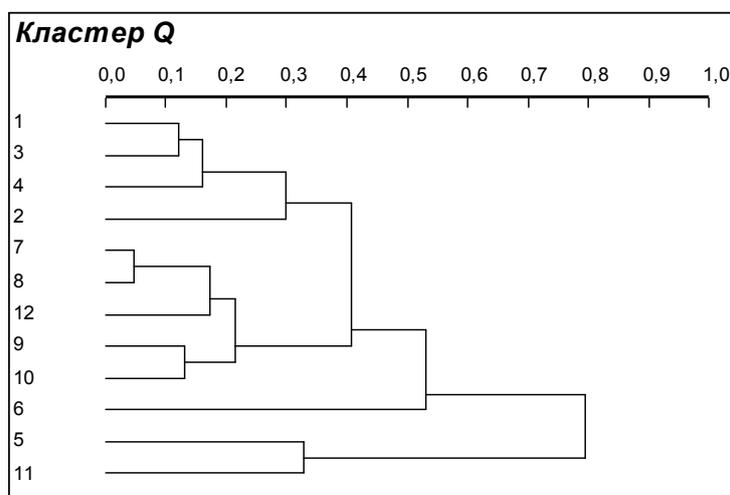


Рис. 5. Группирование образцов пещерных отложений и глинистого аллювия (скважина 1ШС) по содержанию преобладающих микроэлементов (F, Ba, Zr, Sr)

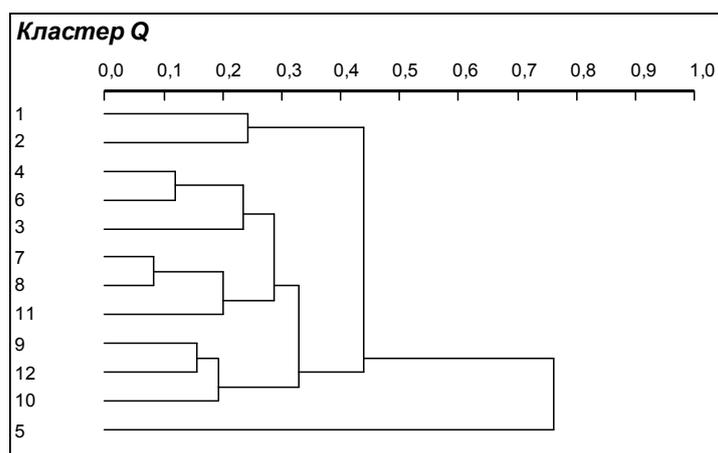


Рис. 6. Группирование образцов пещерных отложений и глинистого аллювия по содержанию второстепенных микроэлементов (La, Ce, Nb, Nd, Rb, Ga, Y)

Проведем группирование образцов по содержанию второстепенных микроэлементов (рис. 6).

График-дендрограмма, естественно, отличается от приведенных выше. Здесь выделяется четыре кластера: первый (образцы 1, 2) – это «аргиллиты» из пещеры, второй (4, 6, 3) – пещерные глины и аллювий, третий (7, 8, 11) и четвертый (9, 12, 10) – связный песок и глинистый аллювий (скважина 1ШС). Все четыре кластера близки между собой (0,3–0,4). Следовательно, исследованные объекты не имеют существенных отличий по концентрации второстепенных микроэлементов. Самостоятельное место занимает только один образец (5) – это тонкозернистый песок из пещеры, в котором явно занижено содержание La, Ce, Nd, Rb, Y.

В заключение можно сделать следующие **выводы**:

1. Результаты впервые выполненных исследований о содержании 20 микроэлементов в различных по составу отложениях пещеры Горомэ представляют уникальную информацию, которая отражает характер распределения в них токсичных, преобладающих и второстепенных компонентов.

2. Суммарные концентрации указанных групп микроэлементов определяются составом отложений: в «аргиллитах» и песчаном пещерном аллювии зафиксирован максимум токсичных и

второстепенных компонентов, минимум – в тонкозернистом песке; преобладающие компоненты (фтор, барий, цирконий, частично стронций) распределены стабильно.

3. К числу особенностей пещерных образований относятся их обогащение фтором (до 1097 ppm), преобладание ванадия в составе токсичной группы (до 377 ppm) и ничтожные концентрации олова и мышьяка (<4–10 ppm).

4. Рассчитанные соотношения максимального содержания токсичных микроэлементов к их кларку («коэффициент токсичности») для пещерных отложений оказались в 2–4 раза выше аналогичных коэффициентов для изученных ранее глинистых и лессовых отложений аллювиального комплекса и озерных глин из различных районов (гг. Шелехов, Иркутск, Саянск, Биробиджан); исключением явился свинец.

5. По величине показателя Zc (15–50) пещерные отложения различного состава относятся к сильно- («аргиллиты», пещерный аллювий), средне- (глины) и слабозагрязненным (тонкозернистые пески) разновидностям; повышенные значения Zc можно рассматривать в качестве своеобразной аномалии.

6. На основе общей выборки данных для двух объектов выполнено группирование образцов с помощью кластерного анализа Q-типа (получены

графики-дендрограммы), в результате чего по микроэлементному составу выявлена степень сходства и различия пещерных и «наземных» образований.

Библиографический список

1. Иметхенов А.Б., Кобылкин Д.В., Морозов О.Н. Карстовый рельеф Окинского плоскогорья // Теория морфологии и ее приложение в региональных и глобальных исследованиях: материалы Иркутского геоморфологического семинара. Чтения памяти Н.А. Флоренсова (Иркутск, 20–24 сентября 2010 г.). Иркутск: Изд-во ИЗК СО РАН, 2010. С. 165–166.
2. Краткий справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.Е. Мирошников, А.С. Поваренных, В.Г. Прохоров. М.: Недра, 1970. 280 с.
3. Порядин А.Ф., Хованский А.Д. Оценка и регулирование качества окружающей природной среды. М.: ИД «Прибой», 1996. 350 с.
4. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // Аналитика и контроль. 2002. № 3. С 231–246.
5. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 PIONEER // Украинский химический журнал. 2005. № 9–10. С. 39–44.
6. Рященко Т.Г., Штельмах С.И. Микроэлементный состав техногенных отложений прибрежных участков строительства в Иркутске // Создание и использование искусственных земельных участков на берегах и акватории водных объектов: тр. III Междунар. конф. (Иркутск, 29 июня – 3 августа 2013 г.). Иркутск: Изд-во ИЗК СО РАН, 2013. С. 259–262.
7. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва – растение / под ред. В.Г. Минеева. Красноярск, 2012. 146 с.
8. Штельмах С.И. Распределение микроэлементов в дисперсных грунтах ключевых участков юга Восточной Сибири (инженерно-геологические и геоэкологические аспекты): автореф. дис. ... канд. геолог.-минералог. наук. Иркутск, 2010. 18 с.

Статья поступила 08.05.2015 г.