Закономерности распределения микрокомпонентов в грязевулканических водах

Никитенко О.А.

Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

АННОТАЦИЯ: В данной работе приведены результаты обобщения и анализа общемировых данных о микроэлементном составе вод наземных грязевых вулканов из разных регионов мира. Установлено, что грязевулканические воды обогащены по сравнению с морской водой Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U. Показано также, что воды грязевых вулканов являются естественными источниками поступления в окружающую среду экологически опасных микрокомпонентов.

Patterns of the distribution of trace elements in waters from mud volcanoes

Nikitenko O.A.

Institute of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: nikitenko.olga@list.ru

ABSTRACT: The results of generalization and analysis of worldwide data on the trace elements in waters terrestrial mud volcanoes from different regions of the world presented in this paper. The data obtained showed that mud volcanic waters is enriched with Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U in comparison with seawater. It was found that mud volcanic waters are natural source of environmentally hazardous trace elements.

ВВЕДЕНИЕ

Грязевой вулканизм представляет собой широко распространенное геологическое явление, которое обусловлено вертикальной миграцией подземных флюидов в разломных зонах земной коры. Гидрогеохимические исследования грязевых вулканов ведутся уже около ста лет. За это время в литературе был накоплен достаточно большой объем данных о химическом составе грязевулканических вод из разных регионов мира. Однако анализ глобальных закономерностей распределения микрокомпонентов в этих вод не проводился. Понимание закономерностей распределения микрокомпонентов в водах грязевых вулканов на глобальном уровне является одной из актуальных проблем современной геохимии. Химический состав грязевулканических вод, в том числе микрокомпонентный, формируется сложным образом в результате многоступенчатых процессов, протекающих с разной интенсивностью. Идентификация ключевых процессов формирования химического состава грязевулканических вод на сегодняшний день является одной из главных задач при обосновании механизмов формирования грязевулканических систем.

Интерес к изучению микрокомпонентного состава грязевулканических вод вызван еще и тем, что деятельность грязевых вулканов оказывает существенное влияние на окружающую среду, выступая мощным геоэкологическим фактором. Грязевые вулканы выносят на зем-

ную поверхность большие объемы минерализованных подземных вод, содержащих экологически опасные (токсичные) микроэлементы. Аккумуляция таких микроэлементов приводит к формированию локальных геохимических аномалий в радиусе воздействия грязевого вулкана, что может оказывать негативное воздействие на живые организмы экосистем. В связи с этим исследования грязевулканических вод в качестве источника микроэлементной нагрузки на окружающую среду является важной задачей для экологической геохимии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе обобщены и проанализированы опубликованные сведения [1,2 4-9 и др.], а также собственные данные о микроэлементном составе вод наземных грязевых вулканов, расположенных в разных странах мира – Азербайджане, Грузии, Индии (Андаманские о-ва), Италии, Китае, России (Керченский п-ов, Таманский п-ов, о-в Сахалин), США (Аляска), Тайване, Туркменистане, Тринидаде и Тобаго. Результаты исследований различных авторов были сведены в общую базу данных, которая насчитывает более 250 проб. Анализ систематизированных данных проводился с помощью методов математической статистики. Для грязевых вулканов Азербайджана, Керченского и Таманского п-овов использовались результаты собственных гидрогеохимических исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Систематизация и анализ общемировых данных показали, что микроэлементный состав вод грязевых вулканов очень разнообразен и характеризуется повышенным содержанием широкого перечня элементов относительно морской воды. Исходя из средних концентраций микроэлементов, воды грязевых вулканов мира обо-

гащены по сравнению с морской водой Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U (рис. 1).

Сравнительный анализ микрокомпонентного состава грязевулканических вод из разных регионов показал, что среднее содержание многих микроэлементов в них довольно сильно различается (рис. 2).

Рис. 1. Сопоставление содержания микроэлементов в грязевулканических водах (1 – среднее значение, 2 – минимальное и максимальное значения) с кларком морской воды (3) и с ПДК для вод рыбохозяйственного (4) и питьевого (5) назначений

Так, грязевулканические воды Грузии в большей степени обогащены Fe, Sr, Mo и Ba. Тогда как в водах грязевых вулканов Туркменистана отмечены максимальные концентрации Br и I. Грязевулканические воды Таманского п-ова характеризуются наиболее высоким содержанием Mn, а Керченского п-ова – Rb. Для грязевулканических вод Аляски характерны максимальные концентрации Si и As. В свою очередь, в водах грязевых вулканов Азербайджана наблюдается наиболее высокая концентрация F, а в грязевых вулканах о-ва Сахалин – Cu и Zr.

В то же время концентрации микрокомпонентов в грязевулканических водах в пределах одного региона варьируют в довольно широких пределах. Например, содержание Br в водах грязевых вулканов Туркменистана изменяется от 37,1 до 375,6 мг/л. Значительные вариации Sr отмечены в водах грязевых вулкана Азербайджана, концентрация которого изменяется от 0,5 до 208,5 м/л.

Вполне возможно, что наблюдаемые вариации содержания микрокомпонентов обусловлены региональными геологическими условиями, т.е. изначально разным составом материнского грязевулканического вещества. Однако описанные различия также могут быть следствием постседиментационных преобразований грязевулканических вод в системе вода–порода. Так, например, в работе [3] предполагается, что обогащение грязевулканических вод Li, B, I, Br,

Rb, Cs и др. происходит в результате их десорбции из глинистых минералов.

Необходимо отметить, что грязевые вулканы в разных регионах имеют различную степень изученности. Созданная база гидрогеохимических данных о грязевых вулканах, которая легла в основу данного исследования, содержит результаты химико-аналитических определений, опубликованные еще в первой половине 20 века. При этом гидрогеохимические исследования грязевых вулканов, проводимые вплоть до 80-х годов прошлого века, ввиду естественных ограничений на тот момент времени в инструментарии и методах химического анализа, характеризуют в основном макрокомпонентный состав грязевулканических вод. С появлением современных высокочувствительных методов химического анализа стало возможным определять широкий перечень микрокомпонентов в грязевулканических водах. Это отражается, на объемах анализируемых выборок для каждого элемента. Поэтому для сравнительного анализа региональных характеристик микрокомпонентного состава грязевулканических вод привлекались регионы, для которых по сравниваемому элементу было представлено от пяти проб и более. Сравнение регионов не проводилось, если результаты анализа по определенному элементу имелись менее чем для четырех регионов.

Анализ общемировых данных также показал, что микроэлементный состав грязевулканиче-

ских вод включает элементы, имеющие различную степень опасности для живых организмов, в том числе для организма человека. Об экологической опасности уровней содержания микроэлементов в исследуемых водах можно судить по установленным санитарно-гигиеническим нормативам (ПДК). Для выявления опасных уровней содержания микроэлементов в грязевулканических водах их средние кон-

центрации были сопоставлены с ПДК для вод категорий рыбохозяйственного и питьевого назначений (рис. 1). Оценка уровней содержания микрокомпонентов относительно установленных нормативов проводилась согласно Приказу Министерства сельского хозяйства РФ № 552 от 13 декабря 2016 г. и СанПиН 2.1.4.1074-01.

Рис. 2. Среднее содержание микроэлементов в водах грязевых вулканов: 1 – Италии, 2 – Тринидада и Тобаго, 3 – Китая, 4 – Грузии, 5 – Тайваня, 6 – Туркменистана, 7 – Азербайджана, 8 – Аляски, 9 – Таманского п-ова, 10 – Керченского п-ова, 11 – о-ва Сахалин

Результаты оценки показали, что концентрации P, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Mo, I, Ba, W в водах грязевых вулканов превышают нормируемые пределы для вод категории рыбохозяйственного назначения. Наиболее опасное превышение ПДК выявлено по содержанию фосфора, концентрация которого превышает норму на пять порядков. Существенное превышение ПДК выявлено также для Mo (55 ПДК), I (55 ПДК), Br (32 ПДК), Sr (26 ПДК), As (18 ПДК), Fe (16 ПДК) и Mn (15 ПДК). Среди микроэлементов, превышающих уровень ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, присутствуют элементы первого и второго классов опасности (к ним относятся P и Mo).

В соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01, регламентирующих качество питьевых вод, в водах грязевых вулканов наиболее существенное превышение ПДК установлено по содержанию P (13000 ПДК), Br (219 ПДК), Ba (43 ПДК) и As (18 ПДК). Среди них присутствуют микроэлементы первого и второго классов опасности (к ним относятся P, As, Br, Sr, Ba, Tl).

Поскольку концентрации микроэлементов в грязевулканических водах варьируют в довольно широких пределах, средние концентрации не всегда отражают полную картину поведения элемента в грязевулканических водах. Для некоторых регионов в водах грязевых вулканов отмечается также превышение ПДК для вод рыбохозяйственного значения по содержанию F, Si, Be, Co, Pb, Zr, а также F, Si, Be, Cd, Rb, Mo относительно ПДК для питьевых вод. Сре-

ди них высокую степень опасности представляют Be и Cd. Превышение ПДК по этим микроэлементам выявлено в водах грязевых вулканов Азербайджана. Концентрация Be в этих водах превышает установленный норматив в 1,9 раз, Cd – в 3,8 раза.

Обогащенность грязевулканических вод широким перечнем микроэлементов делает их потенциальным бальнеологическим ресурсом. В составе грязевулканических вод содержатся такие биологически активные компоненты как Si, Fe, As, Br, I, концентрации которых достигают бальнеологически значимой нормы. Наиболее высокие концентрации бальнеологически значимых микрокомпонентов свойственны водам грязевых вулканов Грузии, Азербайджана, Туркменистана, Керченского и Таманского п-овов и Аляски.

Однако наряду с биологически активными микрокомпонентами в водах грязевых вулканов встречаются некоторые токсичные элементы, содержание которых в водах лечебного назначения недопустимо. Например, концентрации таких токсичных микроэлементов как Ni, Sr, Cd, Sb, Ba, Pb в грязевулканических водах превышают допустимые значения, установленные для вод лечебного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования установлено, что воды грязевых вулканов мира обогащены по сравнению с морской водой Be, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag,

Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W, Tl, Pb, Th, U. Установлено также, что концентрации микроэлементов в водах грязевых вулканов из разных регионов довольно сильно различаются. При этом концентрации ряда микрокомпонентов могут значительно варьировать и в пределах одной грязевулканической провинции. Вероятно, обнаруженные вариации микрокомпонентного состава грязевулканических вод обусловлены не только разными геологическими условиями, т.е. изначально разным составом материнского грязевулканического вещества, но процессами постседиментационных преобразований в системе вода–порода.

Кроме того, грязевые вулканы являются естественными источниками поступления в окружающую природную среду широкого перечня микроэлементов в концентрациях, превышающих ПДК для вод рыбохозяйственного и питьевого назначений. Среди них присутствуют микроэлементы высокого класса экологической опасности – Be, Cd, P, Mo, As, Br, Sr, Ba, Tl. Таким образом, грязевые вулканы оказывают существенное влияние на окружающую природную среду, формируя в радиусе своего воздействия локальные геохимические аномалии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 17-17-01056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов В.В., Никитенко О.А. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.) // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. – № 4–1. – 2017. – С. 110–120.

2. Лаврушин В.Ю., Kopf A., Deyhle A., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полезные ископаемые. – № 2. – 2003. – С. 147–182.
3. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
4. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. – № 1. – 2015. – С. 3–29.
5. Chao H.C., You C.F., Liu H.C. et al. The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – V. 114. – 2013. – P. 29–51.
6. Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J. et al. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // Geochimica et Cosmochimica Acta. – V. 63 (7–8). – 1999. – P. 1023–1038.
7. Motyka R.J., Pobeda R.J., Jeffrey A. Geochemistry, isotopic composition, and origin of fluids emanating from mud volcanoes is the Copper River basin, Alaska // Geochimica et Cosmochimica Acta. – V. 53 (1). – 1989. – P. 29–41.
8. Minissale A., Magro G., Martinelli G. et al. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications // Tectonophysics. – V. 319 (3). – 2000. – P. 199–222.
9. Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U. et al. A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China // Applied Geochemistry. – V. 26 (7). – 2011. – P. 1065–1076.
10. Oppo D., Capozzi R., Nigarov A. et al. Mud volcanism and fluid geochemistry in the Cheleken peninsula, western Turkmenistan // Marine and Petroleum Geology. – V. 57. – 2014. – P. 122–134.