Химический состав водных вытяжек из пеплов вулканов Курильских островов

Ершов В.В.

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

АННОТАЦИЯ: Впервые получены данные о химическом составе водных вытяжек из пеплов, выброшенных некоторыми вулканами Курильских островов при извержениях 2009-2019 гг. Проведено сопоставление с аналогичными данными, полученными для вулканов Камчатки (извержения 2006-2013 гг.). Установлено, что пеплы вулканов Райкоке (извержение 2019 г.) и Экарма (извержение 2010 г.) сильно обогащены сульфатом кальция. Определение концентрации растворенного фтора в водных вытяжках затрудняется в случае перенасыщения исследуемых вод по гипсу.

Chemical composition of leachate solutions from ash of volcanoes in the Kuril Islands

Ershov V.V.

Institute of Marine Geology and Geophysics, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: valery_ershov@mail.ru

ABSTRACT: For the first time, data were obtained on the chemical composition of water-soluble components adhering to volcanic ashes ejected by some volcanoes of the Kuril Islands (eruptions 2009-2019). A comparison has been made with the results of similar studies for Kamchatka volcanoes (eruptions 2006-2013). It has been established that ashes of volcanoes Rai-ko-ke (eruption 2019) and Ekarma (eruption 2010) are enriched in calcium sulfate. The results of the concentration measurement of fluoride in ash leachates solutions are probably underestimated when the studied waters are gypsum supersaturated.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных причин извержений вулканов является дегазация магмы. Одновременный выброс газов и пепла в атмосферу в процессе извержений приводит к захвату магматических летучих путем сорбции на поверхности частиц пепла. Известно, что данные о составе вулканических газов используются для прогнозирования извержений [8]. Как правило, потоки вулканических газов (например, CO_2 , SO_2 , H_2S и т.д.) значительно увеличиваются ближе к извержению. Кроме того, соотношения CO_2/SO_2 , SO_2/HCl и SO_2/HF в вулканических газах имеют тенденцию к снижению перед извержением. Определение концентраций вулканических газов производят путем отбора проб из фумарол или с использованием наземных или космических систем для дистанционного зондирования, основанных на спектроскопических методах измерения. Отбор проб не всегда возможен – на недоступных вулканах или во время извержений. Дистанционные методы сложны в использовании и дороги. Поэтому анализ водорастворимого комплекса пеплов – солей на поверхности частиц пепла, образованных в результате химических реакций адсорбированных вулканических газов с извлеченными из породы петрогенными компонентами – является одним из наиболее доступных источников информации о количественных соотношениях различных компонентов вулканических газов. В частности, при изучении водных вытяжек из пеплов вулкана Стромболи (Италия) сделан вывод, что полученные данные в определенной степени отражают состав шлейфа извержения [5]. При этом отмечается, что в перио-

ды высокой активности вулкана состав водорастворимого комплекса пеплов наиболее точно отражает состав эруптивных газов. После выпадения пепла на земную поверхность сорбированные вещества вымываются талыми и дождевыми водами, попадая в почву и гидросферу. Это требует оценки негативного воздействия на окружающую среду. Например, в результате извержения вулкана Руапеху (Новая Зеландия) в 1995-1996 гг. выпавший пепел покрыл пастбища, что привело к гибели нескольких тысяч овец от флюороза [7]. Исследование водных вытяжек из пеплов важно и для оценки баланса летучих компонентов, выбрасываемых вулканами при извержениях.

Состав водорастворимых веществ вулканических пеплов сложным образом зависит от многих факторов: типа магмы и состава тефры, стиля извержения, гранулометрического состава пепла, соотношения количества частиц пепла к эруптивным газам, температуры и химической истории частиц пепла в шлейфе, условий окружающей среды, включая ветер и влажность, и др. [2, 11]. Протоколы анализа образцов вулканического пепла в настоящее время находятся в процессе своего становления [9, 11]. Широко обсуждаются различные аспекты методик выщелачивания: параметры используемого растворителя (деионизованная вода, морская вода, имитатор желудочного сока и др.), время выщелачивания (от нескольких минут до нескольких дней), отношение твердого вещества к растворителю (от 1:1 до 1:1000). В настоящее время далеко не все методические вопросы можно считать решенными. Отметим, что в работе [11] рекомендуется соотношение пепел/вода равное

1:25, а в работе [9] рекомендуется анализ в двух повторностях – при соотношениях 1:20 и 1:100. Цель данной работы – изучение химического состава водных вытяжек из пеплов, изверженных некоторыми вулканами Курильских островов в 2009-2019 гг., и сопоставление с аналогичными данными по некоторым другим вулканам мира. Затрагиваются также методические особенности химического анализа водных вытяжек.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Отбор пеплов проводился для 5 вулканов Курильских островов, извержения которых происходили в 2009-2019 гг. [1, 3]. Две пробы взяты 26-28 июня 2009 г. на вулкане Пик Сарычева, который занимает северо-западную часть остров Матуа. 11-19 июня 2009 г. произошло одно из самых сильных исторических извержений этого вулкана, которое к тому же стало первым вулканическим извержением на Центральных Курилах в XXI в. Одна проба взята 24 августа 2010 г. на вулкане Экарма, расположенном на одноименном острове Северных Курил. Фреатическое извержение данного вулкана произошло в период с 16 по 30 июня 2010 г. Одна проба взята 3 апреля 2013 г. на вулкане Иван Грозный, расположенном в южной оконечности одноименного хребта, который протягивается через центральную часть острова Итуруп. В 2012 г., после 27 лет покоя, произошла очередная активизация этого вулкана. Всего было зафиксировано три эпизода эксплозивной активности: 16-29 августа 2012 г., 28-30 сентября 2012 г. и 3-4 апреля 2013 г., которые были представлены сериями фреатических и фреато-магматических взрывов с выбросом пеплового материала на высоту 1-3 км (максимальная – 6 км). Две пробы взяты 9 августа 2015 г. на вулкане Чиринкотан, расположенном на одноименном острове Большой Курильской гряды. 21 июля 2015 г. на вулкане наблюдалась отчетливая термальная аномалия и парогазовый выброс. На космоснимках за июль-август регулярно фиксировались термальные аномалии и парогазовые выбросы с небольшим количеством пеплового материала. Еще одна проба взята в августе 2019 г. на вулкане Райкоке, расположенном на одноименном острове Центральных Курил. 21-25 июня 2019 г. произошло мощное эксплозивное извержение этого вулкана.

Анализ химического состава водных вытяжек из вулканических пеплов выполнен в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН. Содержание Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} определяли методом ионной хроматографии на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрической ячейкой (Shimadzu, Япония). Содержание общего азота, органического и неорганического углерода определяли на анализаторе углерода TOC-L CSN с приставкой TNM-L для определения общего азота

(Shimadzu, Япония). Время выщелачивания составляло, как правило, одни сутки при комнатной температуре. Соотношение пепла и воды составляло для разных проб от 1:5 до 1:50. При этом исследования в соотношение 1:10 проведены для всех проб. Водные вытяжки перед химическим анализом очищали с помощью мембранных фильтров (0,45 мкм). Для определения водородного показателя использовался портативный pH-метр WTW 3110 ProfiLine. Термодинамические равновесия рассчитывались в программе PHREEQC с использованием термодинамической базы данных PHREEQC.DAT [4].

Для сравнения использованы литературные данные [2, 5] о водорастворимом комплексе пеплов вулканов Камчатки (Безымянный, Карымский, Шивелуч, Кизимен, Жупановский, ТТИ-50, Ключевской, Алаид, Камбальный, Авачинский) и вулкана Стромболи. При этом в работе [2] не указано какое конкретное соотношение пепла и воды использовалось для каждой пробы. Есть только сведения, что оно составляло для разных проб 15-200 г/л. Поэтому в наших расчетах для вулканов Камчатки предполагается, что это соотношение составляет 1:25. В работе [5] не указан pH водных вытяжек. В наших расчетах для вулкана Стромболи предполагается, что pH составляет 4,5.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Суммарное содержание водорастворимых элементов в исследованных пеплах вулканов Курильских островов составляет от 0,1 до 4 г на 100 г пепла. Опираясь на относительными массовыми концентрациями сульфат-, хлорид- и фторид-ионов, мы видим, что эти пеплы обогащены SO_4^{2-} и обеднены F^- . Согласно работе [11] низкое относительное содержание F^- , как правило, характерно для андезитовых и дацитовых магм. При этом из всех типов магм для андезита наблюдается наибольшее относительное содержание SO_4^{2-} (до 100 %). Исходя из региональных характеристик, указанных в работе [11], пеплы вулканов Курильских островов по относительному содержанию SO_4^{2-} , Cl^- и F^- схожи с пеплами вулканов западной части США и Новой Зеландии. Имеется сходство и с пеплами некоторых вулканов Камчатки, хотя в последних наблюдаются в среднем более высокие концентрации F^- (рис. 1). При этом суммарное содержание водорастворимых солей в пеплах вулканов Камчатки ниже и редко превышает 1 г на 100 г пепла. Для сравнения пеплы вулкан Стромболи имеют в основном более высокие концентрации Cl^- и F^- , чем пеплы вулканов как Курильских островов, так и Камчатки. Заметим также, что пеплы вулканов Стромболи сильно варьируют в разные годы и по абсолютному содержанию водорастворимых элементов, и по их соотношению между собой. Это в очередной раз показывает, что состав

водорастворимого комплекса пеплов сложным образом зависит от множества разных факторов. На примере вулкана Эйяфьятлайокудль (Исландия) в работе [6] даже сделан весьма пессимистичный вывод о том, что химический состав водных вытяжек из пеплов никоим образом не отра-

жает пропорции S:Cl:F в вулканических газах. В частности, сказано, что абсорбция кислых газов на пепле почти линейно увеличивается при увеличении расстояния от вулкана. При этом скорость адсорбции для HF в 3 раза выше, чем для SO₂ и HCl.

Рис.1. Содержание фторид- и хлорид-ионов в водных вытяжках из вулканических пеплов: 1 – вулканы Камчатки [2], 2 – вулканы Курильских островов; 3 – вулкан Стромболи, 2004-2009 гг. [5]

Рис.2. Равновесие водных вытяжек из пеплов с флюоритом (25 °С): 1 – вулканы Камчатки [2], при расчетах предполагалось, что химический анализ выполнен для отношения 1 г пепла на 25 мл воды; 2 – вулканы Курильских островов, химический анализ выполнен для отношения 1 г пепла на 10 мл воды; 3 – вулкан Стромболи, 2004-2009 гг. [5], химический анализ выполнен для отношения 1 г пепла на 25 мл воды, при расчетах предполагалось, что pH водных растворов равен 4,5

Рассуждая о несоответствии между водорастворимым комплексом пеплов и эруптивными газами необходимо затронуть методические вопросы химического анализа водных вытяжек. Для вулкана Стромболи при соответствующем пересчете получится, что в 2007-2009 гг. концентрации Ca²⁺ и F⁻ в водных вытяжках составляли 50-500 и 50-750 мг/л соответственно. Такие концентрации выходят далеко за пределы растворимости флюорита (рис. 2). Очень проблематично как-то объяснить эти высокие концентрации. Если взять данные по грунтовым и поверхностным водам, загрязненным фтором, то мы увидим, что максимальные концентрации F⁻ составляют всего 20-40 мг/л [10]. Отметим, что водные вытяжки из пеплов курильских и практически всех камчатских вулканов недонасыщены по флюориту. Для вулканов Райкоке и Экарма водные вытяжки перенасыщены по гипсу (при соотношении 1:10). Это накладывает ограничение (из-за равновесия с флюоритом) на концентрацию F⁻, которая, согласно термодинамическим расчетам, не должна превышать 2 мг/л. Однако фторид-ион в этих вытяжках не обнаруживается совсем, причем даже после добавления в них извне водного раствора фторид-иона (с известной концентрацией).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован химический состав водных вытяжек из 7 проб пеплов вулканов Пик Сарычева, Экарма, Иван Грозный, Чиринкотан, Райкоке (извержения 2009-2019 гг.). Водорастворимый комплекс пеплов зависит от многих факторов, поэтому для полноценных выводов необходимо отбирать пробы пеплов на протяжении достаточно длительного времени и на разных расстояниях от вулкана. Однако такая возможность отсутствует на труднодоступных вулканах Курильских островов. По сравнению с камчатскими вулканами пеплы курильских вулканов имеют повышенное содержание водорастворимых солей (как правило, сульфата кальция). При перенасыщении водных вытяжек по гипсу, вероятно, происходит занижение содержания фторид-иона – ниже концентраций, которые допустимы по термодинамическим расчетам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дегтерев А.В., Чибисова М.В. Извержение вулкана Райкоке в июне 2019 г. (о. Райкоке, центральные Курильские острова) // Геосистемы переходных зон. – 2019. – № 3. – С. 304-309.
2. Малик Н.А. Пеплы извержений вулканов Камчатки (2006-2013 гг.): состав, масса и водорастворимый комплекс. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст.

канд. геол.-мин. наук. – Петропавловск-Камчатский, 2019. – 28 с.

3. Рыбин А.В., Чибисова М.В., Дегтерев А.В., Гурьянов В.Б. Вулканическая активность на Курильских островах в XXI в. // Вестник ДВО РАН. – 2017. – № 1. – С. 51-61.

4. Appelo C.A.J., Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution. – London: Taylor & Francis Group, 2005. – 683 p.

5. Bagnato E., Aiuppa A., Andronico D. et al. Leachate analyses of volcanic ashes from Stromboli volcano: A proxy for the volcanic gas plume composition // Journal of Geophysical Research. – 2011. – V. 116. – D17204.

6. Bagnato E., Aiuppa A., Bertagnini A. et al. Scavenging of sulfur, halogens and trace metals by volcanic ash: the 2010 Eyjafjallajökull eruption // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – V. 103. – P. 138-160.

7. Cronin S.J., Neall V.E., Lecointre J.A. et al. Environmental hazards of fluoride in volcanic ash: A case study from Ruapehu volcano, New Zealand // Journal of

Volcanology and Geothermal Research. – 2003. – V. 121. – P. 271-291.

8. Lee S., Kang N., Park M. et al. A review on volcanic gas compositions related to volcanic activities and non-volcanological effects // Geosciences Journal. – 2018. – V. 22. – P. 183-197.

9. Stewart C., Damby D.E., Tomasek I. et al. Assessment of leachable elements in volcanic ashfall: a review and evaluation of a standardized protocol for ash hazard characterization // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2020. – V. 392. – 106756.

10. Vithanage M., Bhattacharya P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation // Environmental Chemistry Letters. – 2015. – V. 13. – P. 131-147.

11. Witham C.S., Oppenheimer C., Horwell C.J. Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2005. – V. 141. – P. 299-326.

DOI.10.31554/