

Сравнительная характеристика химического состава и водно-растворимого комплекса пеплов извержений Ключевского вулкана в 2011-2021 гг.

Карпов Г.А.¹, Силаев В.И.², Тарасов К.В.¹, Демянчук Ю.В.¹

Comparative characteristics of chemical composition and water-soluble complex of ash from Klyuchevskoy volcano eruptions in 2011-2021

Karpov G.A., Silaev V.I., Tarasov K.V., Demyanchuk Yu.V.

¹ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;
e-mail: karpovga@kscnet.ru

² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Показано, что валовый химический состав пеплов извержений Ключевского вулкана 2011-2021 гг. был стабильным, а состав водных вытяжек вариabельным. Сделан вывод о дифференциации состава пепла при эоловом переносе, о быстром переходе элементов в грунтовой раствор и о временном обогащении почвы рядом элементов.

Характеристика вещества пеплов

Исследованные образы пеплов по гранулометрическому составу соответствуют мелко-среднезернистым пескам. Частицы в своем большинстве имеют угловато-неправильную форму и заметную микро-везикулярность. При этом, они обнаруживают последовательное сокращение размера, увеличение степени удлинения и угловатости по мере удаленности пеплов от центра эрупции. По валовому химическому составу пеплы отвечают нормально-щелочным, умеренно-магнезиальным и относительно высокоглиноземистым андезибазальтам, близким к средним данным для продуктов извержений Ключевского вулкана. Состав отдельных пепловых частиц колеблется в более широких пределах – от базальтов к андезибазальтам и трахиандезибазальтам, андезитам и трахиандезитам, вплоть до низкощелочных дацитов.

Среди катионных форм максимальными по вариabельными оказались (в порядке уменьшения содержания) – Ca, Na, Mg, K, Fe. Кроме того, нами оценены вариации содержания летучих компонентов (по потерям при прокаливании – ппп). В пеплах извержений разных лет наблюдаются вполне сопоставимые вариации содержаний петрогенных компонентов, хотя при этом обнаруживаются небольшие колебания в зависимости от удаленности точек отбора проб от центров эрупции. В хронологическом (по времени отбора) ряду проанализированных проб зарегистрирована неоднородность содержания и других компонентов – сильно колеблется содержание серы, и только в одной пробе (за 20.06.2011 г.) обнаружен фтор. При статистически низком содержании урана, в одной пробе (за 03.04.2017 г.) обнаружена очень высокая его концентрация (17.1 г/т). Это может свидетельствовать о некоторой пространственно-временной гетерогенности эксплозивного материала.

Для корректности заключения о причинах химической неоднородности продуктов вулканизма мы проанализировали серию проб пеплов одного извержения, отобранных практически одновременно в равноудаленных от центра эрупции точках. Как и следовало ожидать, наибольшие вариации обнаружили содержания SiO₂, Al₂O₃, в меньшей мере – CaO и обе валентные формы железа. Но особенно показательными оказались колебания значений потерь при прокаливании.

В составе пеплов определены 19 микроэлементов, среди которых преобладают V, Sr, Se и Cr. Суммарное содержание микроэлементов варьирует в пределах от 1032 до 1630 г/т. Характерно, что наименьшие суммы микроэлементов выявлены в пробах 1 и 5, отобранных в наиболее удаленном месте от вулкана – в поселке Ключи. В целом, для семи микроэлементов – Sc, V, As, Y, Ba, Ce, U характерны аномально высокие (надкларковые) концентрации, а для Mo и Th такие концентрации отмечаются спорадически. Содержания других микроэлементов не достигают кларковых уровней [2]. Геодинамическая природа пеплов, определяемая по геохимическим критериям,

вполне согласуется с геологической ситуацией на Ключевском вулкане – изученные пеплы по этим критериям соответствуют базальтоидам вулканических островных дуг.

Полученные геохимические данные указывают также на достаточно высокое содержание во всех изученных пробах пепла химических элементов, имеющих большое значение для жизнедеятельности сельскохозяйственных культур [3].

Минерально-фазовый состав пеплов достаточно разнообразен. Преобладают частицы вулканического стекла. Рентгенофазовый анализ позволил обнаружить в них и ряд порообразующих минералов. Это, прежде всего, микролиты плагиоклазов состава от олигоклаз-андезинов до андезинов и альбит-олигоклаза. Присутствуют отдельные угловатые микрозерна оливина форстеритового состава и пироксенов. Состав последних варьирует от энстатита до гиперстена (ортопироксены) и до диопсид-геденбергита (клинопироксены). Наиболее распространенными и сквозными фазами среди акцессорных минералов являются шпинелиды, варьирующие по минеральному составу в широких пределах от глубинных, высокотемпературных и высокоплотных – ганита, шпинели, герцинита, галаксита, магнезиохромита – до умеренно плотных – магнезиоферрита, хромита, купрошпинели и неплотных – магнетита, франклинита, якобита и ульвита [5]. Следует отметить также, что среди выявленных четырех генераций шпинелидов обнаружены магнитные шарики диаметром порядка 150 мкм, по составу отвечающие магнетиту с примесью якобита. В стекловатых частицах, а также в сростаниях с зернами порообразующих минералов в изученных нами пеплах выявлены 33 микроминерала, в том числе 17 самородно-металлических фаз, 4 сульфида, 3 хлорида, 2 оксида и 7 кислородных солей [5]. По общему уровню минеральной организации ключевские пеплы принципиально отличаются от земной коры и внутрикоровых ультрабазит-базальтоидов, что подтверждает вывод о мантийно-астеносферном происхождении большей части их вещества.

Важной особенностью исследованных нами пеплов является обнаружение в них эндогенного углеродного вещества в атомно-дисперсной и конденсированно-фазовой формах. Согласно полученным нами результатам, изотопный состав углерода в этом веществе изменяется в пределах -31.13...-24.94 ‰, что вполне укладывается в установленный нами ранее генеральный диапазон изотопного варьирования органического углерода в продуктах современного вулканизма [4].

В результате пирохроматографического анализа в пеплах обнаружена литогенная газовая фаза, состоящая из неорганических (H_2 , N_2 , NO , CO , CO_2) и органических (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8) компонентов. Общее содержание газов колеблется в пределах 357-4212 мкг/г, резко сокращаясь в хронологической последовательности образцов. По пропорциям между неорганическими газами исследованные пеплы отвечают продуктам мантийно-коровых взаимодействий. В составе углеводородных газов резко преобладают газы C_1 и C_2 , а в хронологической последовательности образцов происходило увеличение доли метана.

Водные вытяжки из пеплов

Водные вытяжки получены по стандартной методике [1] и проанализированы комплексом методов химического анализа водных проб в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН. Химический состав водных вытяжек из пеплов извержений разных лет оказался неоднородным. Наиболее значимые вариации (на два порядка) показали содержания SO_4 и Cl , в меньшей степени – HCO_3 и F , хотя последние в некоторых пробах продемонстрировали контрастность. Согласно полученным данным, в водный раствор из пеплов наиболее быстро переходят сера и кальций, более медленно – натрий, магний, железо и алюминий (рисунки).

Рассматривая результаты анализа водных вытяжек из пеплов, мы должны иметь в виду, что они не полностью отражают химические пропорции в пепловом материале.

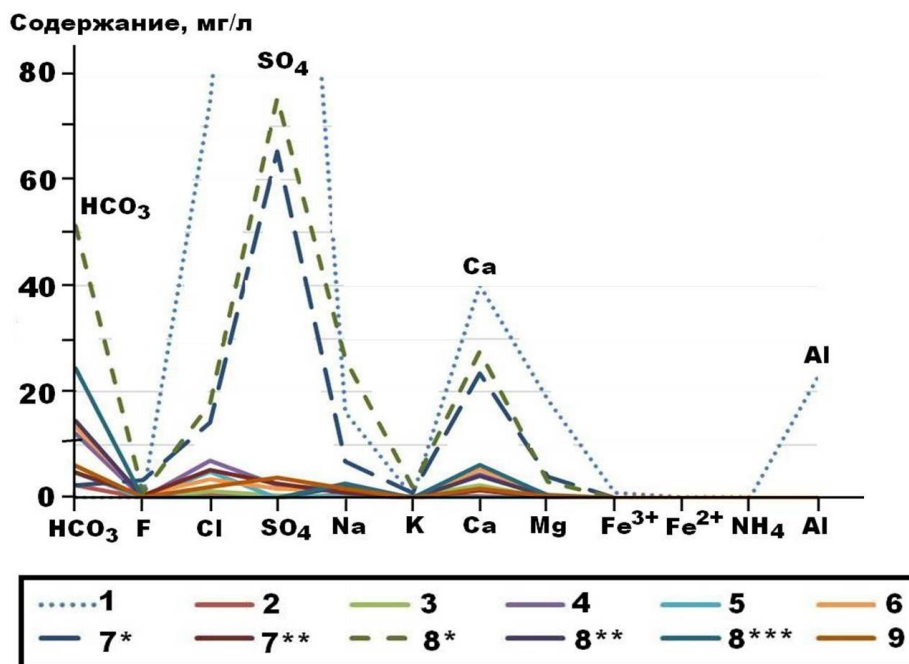


Рисунок. Распределение содержаний ионных форм элементов в водных вытяжках (1-9 – номера проб: 1, 4, 5, 6, 9 – п. Ключи; 2 – с/с Апахончич; 3 – 173 км автотрассы П-К–п. Козыревск; 7 – 15 км от п. Ключи; 8 – п. Козыревск; * – снеговая вода, ** – сутки, *** – 2 сут. вытяжки).

На это обстоятельство обратила внимание еще Л.А. Башарина, анализируя вытяжки из пеплов извержения вулкана Безымянный [1]. Она отметила повышенные содержания катионов в вытяжках с более низкими значениями pH и с небольшими концентрациями ионов хлора и сульфатов, что объяснила гидролизом пеплового вещества в дистиллированной воде и подкислением воды за счет адсорбированных на частицах пепла кислых газов (HCl , SO_2) и CO_2 . Последнее приводит к переходу в раствор, в первую очередь, легко растворимых соединений, а также к некоторому увеличению содержаний ряда катионов и анионов в получаемых водных вытяжках. Этот эффект обнаружили и мы в ключевских пробах. Во-первых, в вытяжке из пепла, отобранного в поселке Ключи, было определено самое высокое содержание сульфат-иона, и раствор оказался самым кислым ($\text{pH}=4.12$). Мы объясняем этот факт высоким содержанием в материале пепла таких газов, как SO_2 и H_2S , а также комплекса органических (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6) и неорганических (H_2 , N , NO , CO , CO_2) газов, что подтверждается анализами литогенных газов в пеплах [5].

Из приведенных данных следует, что проанализированные водные вытяжки вулканических пеплов имеют преимущественно кальциевый бикарбонатно-сульфатный состав. При этом в них наблюдаются корреляции порядка содержаний ряда компонентов (галогены, щелочные металлы, железо, алюминий), указывающие на влияние общих геологических условий.

Заключение

Проведенные исследования показали, что многие компоненты состава вулканических пеплов могут содержаться в виде водно-растворимых форм и переходить в почвы. К таким подвижным элементам относятся Ca , Mg , Na , K , Fe , V , Cr , Rb , Sr , Pb , Ni , S , Cl , F , Si , в меньшей степени B , Mo , As . Считается, что пеплы не являются непосредственными поставщиками элементов питания для культурных растений, но могут выполнять роль катализаторов биогеохимических процессов в почвах, улучшая питательный режим сельскохозяйственных культур на прилегающих к вулканам полях. Результаты наших исследований подтверждают выявленный Л.В. Захарихиной [3] для вулкана Безымянный состав эколого-стимулирующих химических элементов, попадающих в почву со свеживыпавшими пеплами. Кроме того,

нами установлено, что содержание этих элементов в базальтоидных пеплах извержений Ключевского вулкана разных лет испытывает существенные вариации. Наметилась также некоторая зависимость состава водно-растворимых комплексов пеплов от длительности нахождения последних в водной среде. Оказалось, что процесс перехода компонентов пепла в раствор происходит достаточно быстро и зависит от степени насыщенности пеплов кислотными соединениями. В снеговой воде, взаимодействующей с пеплом, уже в первые 10-12 часов таяния может появиться как кислая реакция ($\text{pH} \sim 5.5$), так и близкая к нейтральной. Например, в лабораторных условиях уже в первые сутки взаимодействия пепла с дистиллированной водой происходит быстрое подкисление раствора до pH порядка 4.1-5, в зависимости от уровня содержания в пепле серы. При этом, помимо серы, большую роль в скорости подкисления среды играют фтор и хлор. В углекислотных растворах уже через сутки взаимодействия системы пепел/вода наблюдаются нейтральные значения pH . А если в пепле нет фтора и хлора, то происходит быстрое подщелачивание раствора до $\text{pH}=9.5$.

Замечено, что большая часть элементов переходит в раствор в первые сутки попадания пепла в водную среду. Отсюда можно сделать два главных вывода: 1) переход химических элементов из пепла в воду происходит очень быстро и зависит не столько от времени взаимодействия, сколько от температуры окружающей среды; 2) кислотная агрессивность насыщенных серой, хлором и фтором растворов, образовавшихся при попадании в почву водонасыщенных пеплов, достаточно быстро сменится ощелачиванием. Скорость последнего зависит от уровня содержания в растворе углекислоты и щелочных элементов – К и Na.

Помимо важного биохимического значения проведенных исследований для уточнения условий взаимодействия в системе пепел/вода, они позволили выявить общие закономерности изменения химических составов свежевыпавших пеплов и содержащихся в них водно-растворимых комплексов. Полученные нами результаты позволяют считать, что выпадение пеплов Ключевского вулкана на почву действительно играет положительную роль для сельскохозяйственных угодий. Привнесенные в почву вулканогенные компоненты могут привести к повышению урожайности посыпанных пеплом полей на протяжении до года после окончания пеплопада.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВиС ДВО РАН по теме «Мониторинг влияния вулканической и гидротермальной активности на химический состав рек Камчатки» (FWME-2024-0014).

Список литературы

1. Баширина Л.А. Водные вытяжки пепла и газы пепловой тучи вулкана Безымянного // Бюллетень вулканологической станции. 1958. № 27. С. 38-50.
2. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Б., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
3. Захарихина Л.В., Литвиненко Ю.С., Ряховская Н.И. и др. Особенности геохимической трансформации естественных почв и повышение продуктивности агроценозов при поступлении продуктов вулканических извержений // Вулканология и сейсмология. 2016. № 3. С. 57-72.
4. Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Часть 1. Алмазы, углеродные фазы, конденсированные органоиды // Вулканология и сейсмология. 2019. № 5. С. 54-67.
5. Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др. Петро-минералого-геохимические свойства пеплов вершинных извержений вулкана Ключевской 2020-2021 гг., предшествующих побочному извержению прорыва Горшково // Вулканология и сейсмология. 2022. № 2. С. 3-27.