

УДК 551.21 + 550.4

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОДАХ****В. В. Ершов^{1,*}, Е. В. Еловский², И. Н. Пузич³**

Представлено академиком РАН В.В. Ярмолюком 27.03.2018 г.

Поступило 27.03.2018 г.

В работе представлены оригинальные данные о распределении РЗЭ в водах грязевых вулканов о-ва Сахалин, Таманского п-ова, Азербайджана. Установлено, что грязевулканические воды, для которых сумма РЗЭ < 0,5 мкг/л, обогащены тяжёлыми лантаноидами и характеризуются дефицитом Се. На примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана показано, что в активных грифонах содержание РЗЭ будет выше.

Ключевые слова: грязевые вулканы, подземные воды, редкоземельные элементы (РЗЭ), взаимодействие вода-порода.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652488171-73>

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют схожие химические свойства. Это определяет, на первый взгляд, совершенно одинаковое поведение РЗЭ в природных процессах [1]. Поскольку составы РЗЭ слабо изменяются в природных процессах, то это позволяет судить о составах РЗЭ источников исходного вещества. В то же время имеющиеся слабые различия в химических свойствах РЗЭ возрастают с увлечением заряда ядра — от La к Lu. По этой причине в ряде природных процессов происходит фракционирование (разделение) лёгких и тяжёлых РЗЭ.

Возможность использования РЗЭ в качестве индикаторов геохимических процессов обуславливает интерес к изучению распределения РЗЭ в разных водных объектах — морях, реках, гидротермах и др. Одними из таких объектов являются грязевые вулканы, в которых происходит постоянная разгрузка подземных вод. В настоящее время распределение РЗЭ в грязевулканических водах практически не изучено. Отметим здесь только работу [2], где представлены данные о содержании РЗЭ в 6 пробах вод грязевых вулканов Джунгарии (Китай).

В настоящей работе впервые представлены и проанализированы данные о содержании РЗЭ в грязевулканических водах из разных регионов мира: о-ва Сахалин (Южно-Сахалинский и Пугачевский

вулканы), Таманского п-ова, Азербайджана. В общей сложности исследованы 33 пробы из 20 грязевых вулканов. Содержание РЗЭ в пробах определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) в ЦКП ДВГИ ДВО РАН, основных анионов и катионов — методом ионной хроматографии в ЦКП ИМГиГ ДВО РАН. Все пробы были отфильтрованы через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Определение РЗЭ в грязевулканических водах методом МС ИСП является сложной аналитической задачей из-за интерференций спектральной и не-спектральной природы. Неспектральные влияния связаны с низким отношением полезного сигнала аналита к мешающей интенсивности шума по причине высокой минерализации грязевулканических вод и низких содержаний РЗЭ в пробах. Спектральные помехи обусловлены наложениями на аналитические массы РЗЭ от Nd до Lu оксидных и гидроксидных сигналов Ba. Из-за этого наиболее остро стоит проблема определения Eu, на аналитических массах которого присутствуют значительные дополнительные сигналы от оксидных и гидроксидных ионов Ba. Содержание Ba в грязевулканических водах доходит до 17 мг/л, а отношение Ba/Eu достигает 10^6 (иногда и выше). Это приводит к сильному завышению концентрации Eu в пробах, менее остро стоит проблема определения Gd, Sm и Tb. В связи с этим для коррекции спектральных данных нами использовался оригинальный алгоритм, описанный в работе [3].

Исследованные воды являются нейтральными или слабощелочными — значения pH в диапазоне

¹ Институт морской геологии и геофизики
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Южно-Сахалинск

² Дальневосточный геологический институт Дальневосточного
отделения Российской Академии наук, Владивосток

³ Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта
Российской Академии наук, Москва

* E-mail: valery_ershov@mail.ru

от 6,8 до 8,7. Минерализация в основном составляет 10–40 г/л (рис. 1). Сумма РЗЭ в большинстве случаев находится в диапазоне от 0,05 до 0,5 мкг/л. Для отдельных проб сумма РЗЭ достигает 6,5 мкг/л. Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между суммой РЗЭ и минерализацией равен 0,42. Это больше критического значения, которое составляет 0,34 для нашего объема выборки и уровня значимости 0,05 [4]. Следовательно, между суммой РЗЭ и минерализацией существует статистически значимая положительная зависимость. Однако эта связь довольно слабая, т.е. минерализация не может быть главным фактором, определяющим содержание РЗЭ в грязевулканических водах.

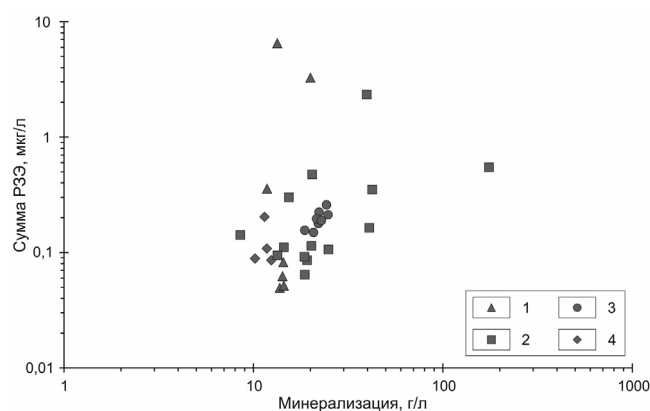


Рис. 1. Соотношение между суммой РЗЭ и минерализацией для грязевулканических вод: 1 – Таманский п-ов; 2 – Азербайджан; 3 – Южно-Сахалинский вулкан; 4 – Пугачевский вулкан.

Концентрации РЗЭ в грязевулканических водах были нормированы на состав РЗЭ в глинах Русской платформы [5]. Полученные спектры РЗЭ довольно однотипны для большинства проб грязевулканических вод (рис. 2). Для проб, в которых сумма РЗЭ < 0,5 мкг/л, четко выделяется характерный диапазон концентраций. Видно, что эти пробы обогащены тяжелыми РЗЭ – коэффициент $(La/Yb)_N$ составляет в основном от 0,1 до 0,45. Для этих проб характерна также отрицательная цериевая аномалия – коэффициент Ce/Ce^* , как правило, меньше единицы и для некоторых проб достигает 0,1. Интересно отметить, что на спектрах РЗЭ в брекции грязевых вулканов прослеживается положительная цериевая аномалия [6]. Вероятно, Се удаляется из воды и накапливается на тонкодисперсной глинистой взвеси. Для грязевулканических вод с высоким содержанием РЗЭ характерны более ровные спектры, коэффициент $(La/Yb)_N$ для них выше и достигает 2,4. Для этих проб отсутствует цериевая аномалия – коэффициент Ce/Ce^* близок к единице.

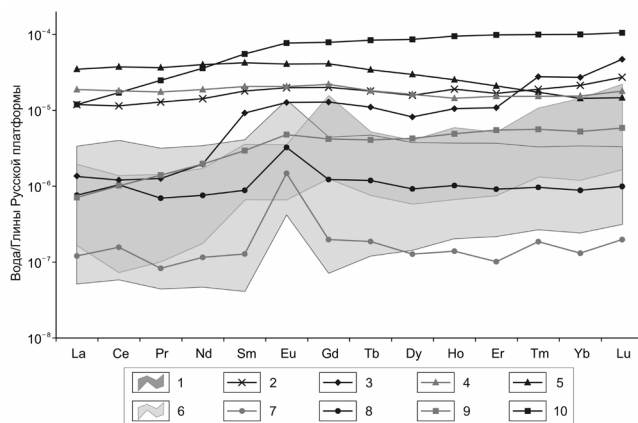


Рис. 2. Спектры РЗЭ для вулканических вод, нормированные на глины Русской платформы: 1 – поле грязевулканических вод с суммой РЗЭ < 0,5 мкг/л; 2, 3 – грязевые вулканы Агдамский и Нефтечала, Азербайджан; 4, 5 – грязевой вулкан гора Гнилая, Таманский п-ов; 6 – поле грязевулканических вод Джунгарии, Китай [2]; 7, 8 – Паратунская гидротермальная система, п-ов Камчатка [7]; 9, 10 – магматический вулкан Мутновский, п-ов Камчатка [8].

Для сравнения приведены спектры РЗЭ для вод магматических вулканов п-ова Камчатка [7, 8] и грязевулканических вод Джунгарии [2]. Видно, что воды магматических вулканов имеют другой профиль распределения РЗЭ. Спектры РЗЭ для вод грязевых вулканов Джунгарии имеют положительные цериевую и европиевую аномалии, что контрастирует с нашими результатами. При этом в работе [2] отсутствуют сведения об определении содержания Ва в грязевулканических водах, вследствие чего мы не можем судить о его влиянии на определение содержания Eu, т.е. о достоверности указанной европиевой аномалии. Заметим, что наши ранние исследования, в которых отсутствовала коррекция на влияние Ва, тоже показывали наличие положительной европиевой аномалии [9].

На Южно-Сахалинском грязевом вулкане в 2015 г. вместе с отбором проб для определения РЗЭ проводился также гидрогеохимический мониторинг. Показано, что в более активных грифонах выше концентрация ионов Na, Mg и гидрокарбонат-ионов [10]. При этом концентрация ионов Cl примерно одинакова для всех грифонов, т.е. не зависит от их активности, и изменяется только при разбавлении дождевыми водами. Мы видим, что содержание РЗЭ в грязевулканических водах также зависит от степени активности грифонов (рис. 3). Коэффициент ранговой корреляции Спирмена между суммой РЗЭ и концентрацией ионов Mg равен 0,88. Это больше критического значения, которое составляет 0,74 для нашего количества проб и уровня значимости 0,05 [4].

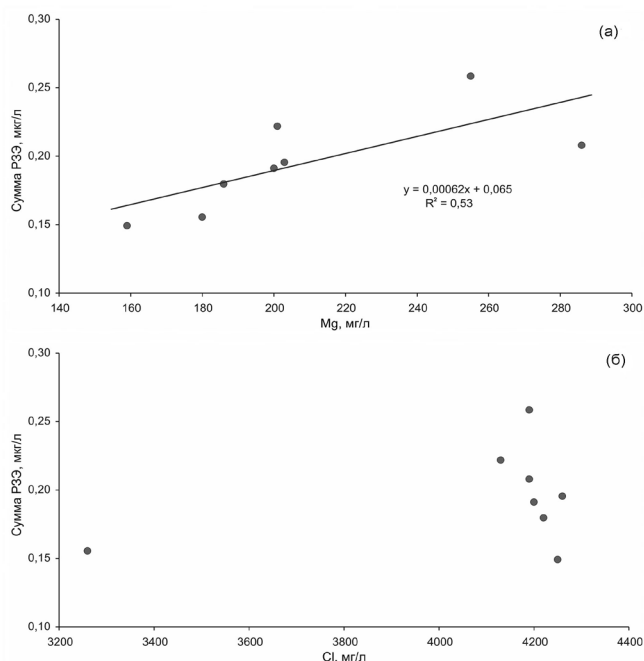


Рис. 3. Соотношение между содержанием РЗЭ и химическим составом вод из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана: а) сумма РЗЭ и Mg; б) сумма РЗЭ и Cl.

Статистически значимые корреляции между суммой РЗЭ и концентрацией ионов Cl отсутствуют. Следовательно, при прочих равных условиях сумма РЗЭ в активных грифонах будет выше, чем в пассивных. С ростом концентрации ионов Mg увеличивается и коэффициент $(La/Yb)_N$ — коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0,86. Статистически значимые связи между концентрацией ионов Mg и коэффициентом Ce/Ce^* не наблюдаются.

Проведенные нами исследования позволили определить уровни накопления РЗЭ в грязевулканических водах. Установлено, что спектры РЗЭ в

водах грязевых вулканов из разных регионов мира имеют схожие профили, что позволяет говорить об использовании РЗЭ для идентификации грязевулканических вод. Показана также возможность использования РЗЭ в качестве индикаторов грязевулканической активности.

Источник финансирования. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15–05–01768).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
2. Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U. et al. // Appl. Geochem. 2011. V. 26. P. 1065–1076.
3. Еловский Е.В. Масс-спектрометрия. 2015. № 2. С. 107–116.
4. Холлендер М., Вулф Д. Непараметрические методы статистики. М.: Финансы и статистика, 1983. 518 с.
5. Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В. и др. // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.
6. Перстнева Ю.А. Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз. VI Сахалинская молодежная научная школа: сборник материалов. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2016. С. 262–264.
7. Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В. и др. // Тихоокеан. геология. 2016. № 6. С. 102–119.
8. Chudaev O.V., Chelnokov G.A., Bragin I.V. et al. // Procedia Earth and Planet. Sci. 2017. V. 17. P. 92–95.
9. Ершов В.В. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы II Всерос. конф. с международным участием. Владивосток: Дальнаука, 2015. С. 257–260.
10. Никитенко О.А., Ершов В.В., Левин Б.В. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности // ДАН. 2017. Т. 477. № 5. С. 586–589.

CHARACTERISTIC OF RARE-EARTH ELEMENT DISTRIBUTIONS IN MUD VOLCANIC WATERS

V. V. Ershov¹, E. V. Elovskiy², I. N. Puzich³

¹ Institution of Marine Geology and Geophysics, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Yuzhno-Sakhalinsk, Russian Federation

² Far East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

³ Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Yarmolyuk March 27, 2018

Received March 27, 2018

The original results on the distribution of rare-earth elements in the waters of mud volcanoes in Sakhalin Island, Taman Peninsula and Azerbaijan are presented. It has been shown that mud volcanic waters with total content of rare-earth elements less than 0.5 mcg/l are enriched with heavy lanthanides and characterized by a deficiency for Cerium. The Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano demonstrates higher rare-earth element content in active griffons according to our study.

Keywords: mud volcanoes, groundwater, rare earth elements (REE), water-rock interaction.