

Редкоземельные элементы в снежном покрове Камчатки

Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В.

Общество с ограниченной ответственностью «ЭкоГеолит», Москва, Россия, E-mail: ecogeolit@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В статье приведены региональные фоновые содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в снежном покрове Камчатки и их местный фон в снеге в окрестностях действующих вулканов. Дана оценка концентраций РЗЭ в горизонтах снежного покрова, содержащих пеплы известных вулканов, на разных расстояниях от центров извержений относительно регионального фона и кларков речной воды. Рассмотрено распределение в снеге концентраций РЗЭ, нормированных по североамериканским сланцам (NASC). Проведен анализ связей РЗЭ с другими элементами в снеге.
Abstract: This paper presents the regional background concentrations of rare earth elements (REE) in the snow cover of Kamchatka and their local background in the snow of the surrounding area of active volcanoes. The estimation of REE concentrations is made in the horizons of snow with the ashes of known volcanoes at different distances from centers of eruption of relatively regional background and clarks of river waters. The North American Shale Composite (NASC) normalized REE concentrations distribution in the snow are considered. Analyzed the correlations REE with other elements.

1 ВВЕДЕНИЕ

В экологической миграции химических элементов снежный покров играет три основные взаимосвязанные роли:

- является временной депонирующей средой для поступающих из атмосферы веществ, отражая состав последней во время формирования каждого горизонта покрова до следующего выпадения снега;

- выполняет функцию промежуточного коллектора на пути миграции веществ из атмосферы в долговременно депонирующие среды – почвы и донные отложения, с возможной трансформацией за время нахождения в снеге;

- представляет собой источник поступления веществ с тальми водами в сопряженные компоненты окружающей среды (природные воды и почвы) при весеннем снеготаянии с возможным загрязнением последних при наличии загрязнителей в снеге.

Изучение редкоземельных элементов (РЗЭ) связано с возможностью использования их в качестве индикаторов источников воздействия на снег и трассеров геохимических процессов в природных средах [1,4].

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Изучение закономерностей распределения РЗЭ в снежном покрове Камчатки выполнено по 47 пробам. Далее при обсуждении содержаний элементов в снеге имеется в виду их концентрации в тальных водах из этих проб.

Установлен региональный фон РЗЭ в снеге (Сф), отобранном в северной, центральной и южной частях полуострова на удалении от действующих вулканов и техногенных источников загрязнения атмосферы. Отдельно определен фон РЗЭ для фирнового снега.

Распределение РЗЭ в снежном покрове, подверженном воздействию вулканических

процессов, изучены на площадях зимних пеплопадов 2006-2013 гг вулканов Северной группы на северо-востоке полуострова - Ключевского (Клч), Шивелуча (Шв), Трещинного Толбачинского извержения 2012 г (ТТИ-50), и вулкана Корякского (Кор) извержения 2009 г, расположенного в 35 км от г. Петропавловска-Камчатского. Содержания РЗЭ в снежном покрове вблизи кратера ТТИ-50 приняты по [2]. Пеплы вулканов Корякский и Шивелуч имеют средний, а вулкана Ключевской и ТТИ-50 - базальтовый составы. Опробованы горизонты снежного покрова с пеплами мощностью от первых мм до 4 см в осевых и краевых частях пеплопадов на глубине от 0 до 1.5 м на расстояниях 20, 50, 75, 115 и 210 км от центров извержений. Пробы снега, содержащего пеплы ТТИ-50, отобраны дважды - в феврале и мае 2013 г.

Для определения местного фона (Сфм) в окрестностях вулканов опробован «чистый» снег, без примеси пепла.

Тальные воды из снежных проб фильтровались на трековой мембране с размером пор 2 мкм. Содержания РЗЭ в тальных водах определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в Аналитическом сертификационном испытательном центре (АСИЦ) ВИМС г.Москва на приборе Elan-6100 ("Perkin Elmer", США).

По аналогии с [5] принято разделение РЗЭ на легкие ЛРЗЭ (La, Ce, Pr, Nd), средние СРЗЭ (Sm, Tb, Eu, Dy) и тяжелые ТРЗЭ (Ho, Er, Yb, Lu), как более наглядно отражающее полученные результаты. К ТРЗЭ относят также Sc и Y. Содержания Sc практически во всех отобранных пробах снега оказалось ниже предела обнаружения (ПО) ICP-MS анализа и в работе не обсуждаются. Включение Y в

группу ТРЗЭ сильно искажает результаты, поэтому его поведение рассмотрено отдельно. Оценка уровня концентраций РЗЭ в снеге (талых водах) проведена относительно установленного регионального фона (коэффициенты концентрации $K_c = C_i / C_f$) и их кларков в речных водах [3] (кларки концентрации $K_k = C_i / \text{кларк}$). Нормирование РЗЭ проведено по их содержаниям в северо-американском сланце (стандарт NASC) [6], для Pr, Tb, Ho и Tm по [7].

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Региональное фоновое распределение РЗЭ в снежном покрове Камчатки близко к характерному их соотношению в других природных средах: наиболее распространены ЛРЗЭ, редко встречаются в значимых (\geq ПО) содержаниях СРЗЭ и всегда ниже ПО анализа содержания ТРЗЭ. Сумма значимых содержаний ЛРЗЭ составляет 1.124 мкг/л (87.8% от общего количества РЗЭ, $n=15$), СРЗЭ – 0.156 мкг/л (12.2%), ТРЗЭ (без Y) – 0%. Встречаемость значимых содержаний для ЛРЗЭ составляет 63.3%, для СРЗЭ – 20 % и для ТРЗЭ – 0%. Региональный фон РЗЭ в снежном покрове (Сф) существенно уступает кларкам в речной воде, т.е. $K_{kf} < 1$ (табл.1).

Таблица 1. Региональные и местные фоны (Сф, Сфм) и кларки концентрации (Ккф, Ккфм) РЗЭ в снежном покрове Камчатки, коэффициенты концентрации РЗЭ в снеге на уровне местного фона (Ксфм) и в фирновых прослоях (Ксфмфр) за пределами воздействия вулканических процессов.

	Сф	Сфм	Ккф	Ккфм	Ксфм	Ксфмфр
La	0.008	0.180	0.15	3.60	23.8	3.50
Ce	0.035	0.062	0.43	0.77	1.78	1.55
Pr	0.004	0.009	0.50	1.25	2.49	1.20
Nd	0.018	0.035	0.44	0.89	2.00	1.72
Sm	0.003	0.005	0.39	0.57	1.48	2.26
Eu	<ПО	0.001	<ПО	1.27	<ПО	<ПО
Gd	0.002	0.006	0.30	0.77	2.61	2.43
Dy	0.002	0.003	0.39	0.64	1.66	2.97
Er	<ПО	0.002	<ПО	0.61	<ПО	<ПО
Yb	<ПО	0.002	<ПО	0.44	<ПО	<ПО
Y	0.033	0.032	0.05	0.05	0.95	0.54

При низком значении $K_{kf}=0.15$ у La в снеге на фоновых участках встречаются единичные ураганные содержания (Кк до 3000).

Региональный фон РЗЭ (кроме Y) в прослоях фирна в снежном покрове превышает Сф в снеге ($K_{сфмфр} > 1$), с $K_{смакс} = 3.5$ у La (табл.1).

Несколько более высокие значения получены при расчете местного фона РЗЭ (Сфм) в снеге для территории Северной группы вулканов

Камчатки, где кларки речных вод заметно превышены у La и незначительно у Pr и Eu (табл.1). Местный фон La превышает региональный в 23.8 раз. На уровне местного фона сумма ЛРЗЭ составляет 1.912 мкг/л (93.2% от общего количества РЗЭ, $n=6$), СРЗЭ – 0.11 мкг/л (5.3%), ТРЗЭ (без Y) – 0.031 мкг/л (1.5%). В сумме ЛРЗЭ вес La составляет 65.6%. Наметилась устойчивая лантановая геохимическая специализация снега в окрестностях активных вулканов.

Наши исследования показывают, что при эксплозивных извержениях вулканов 70-99 % подвижных форм большинства химических элементов поступают на поверхность Земли в газо- и водорастворенных формах из дисперсионной среды вулканического аэрозоля. Для РЗЭ эта величина составляет: в условиях снегопада – 95,3-98,6%; без осадков – 79 - 92 %. Остальное количество подвижных форм элементов выпадает в сорбированном виде на поверхности пепловых частиц.

Наиболее высокие значения Кк и Кс РЗЭ в снежном покрове, еще не затронутом процессами снеготаяния, установлены в горизонтах с пеплом первого выброса ТТИ-50 (1 вбр.), произошедшего 27 ноября 2012 г при сильным снегопаде с дождем, в 75 км от источника (табл.2).

Таблица 2. Кларки концентрации (Кк) и коэффициенты концентрации (Кс) РЗЭ в снеге с пеплами вулканов Ключевской (Клч-2008), Корякский (Кор-2009) и ТТИ-50 (1 выброс).

	Клч-2008		Кор-2009		ТТИ-50 (1вбр.)	
	Кк	Кс	Кк	Кс	Кк	Кс
La	82	541	164	1082	440	2904
Ce	0,6	1,3	150	345	663	1524
Pr	0,9	1,7	257	513	1086	2167
Nd	0,8	1,7	198	445	850	1914
Sm	<ПО	<ПО	238	613	950	2452
Eu	<ПО	<ПО	300	>300	1900	>1900
Gd	1	3,4	288	971	1000	3376
Tb	<ПО	<ПО	360	>360	1100	>1100
Dy	1,8	4,7	400	1034	1280	>3308
Ho	<ПО	<ПО	380	>380	1300	>1300
Er	1,5	>6	230	>920	875	>3500
Tm	<ПО	<ПО	120	>120	510	>510
Yb	1,8	>7	153	>610	800	>3200
Lu	<ПО	<ПО	84	>84	460	>460
Y	0,06	1,2	16	330	59	1229

Рассеянные элементы при пеплопаде вымывались из вулканического аэрозоля в основном снегом и каплями дождя.

Повышенные, но уступающие в среднем в 4.1 раза ТТИ-50 (1 вбр.), концентрации, Кк и Кс

РЗЭ обнаружены в снеге с пеплом вулкана Коряжский (Кор) на юго-востоке полуострова (табл.2). Извержение произошло 10 марта 2009 г в ясную, без осадков погоду.

Наиболее низкие концентрации РЗЭ из рассмотренных установлены в снеге с пеплом вулкана Ключевской извержения 2008 г (табл.2). Проба сильно разубожена снегом из-за малой мощности пепловых горизонтов, отобрана в 35 км от кратера на краю пеплопада. Интересна аномально высокими значениями Кк и Кс для La относительно остальных РЗЭ, что не характерно для горизонтов с пеплами ТТИ-50 и Кор-2009.

На обобщенном графике зависимости количеств РЗЭ в горизонтах снега с пеплами в осевых частях пеплопадов от расстояния до источников извержений отчетливо виден общий тренд падения сумм РЗЭ с удалением от вулканов (рис.1).

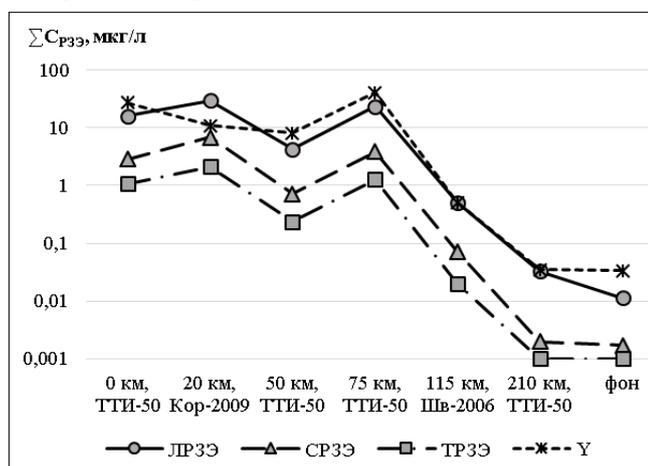


Рисунок 1. Зависимость сумм РЗЭ в снежных горизонтах с пеплом от расстояния до источников извержений (км, ниже источник пепла).

Линейный характер этой зависимости нарушается в интервале от 0 до 90-100 км колебаниями сумм РЗЭ на высоком уровне и последующим ускоренным их убыванием до регионального фона в интервале 100 - 200 км. Связано это с интенсивным выпадением рассеянных форм РЗЭ из вулканического аэрозоля (пепловой тучи) в первом интервале, активизацией и преобладанием процессов сорбции элементов на поверхности пепловых частиц по причине ускорения падения температуры аэрозоля во втором интервале.

Характерно подобие кривых на графике для разных групп РЗЭ, что свидетельствует об одинаправленности их поведения при некоторых отклонениях в распространении Y. Отмечено общее резкое падение содержаний РЗЭ в талых водах из снега с пеплом в осевой

части пеплопада ТТИ-50 в период массового снеготаяния в мае по сравнению с февралем.

В промежутках между извержениями с выбросом пеплов на вулканах происходит с разной интенсивностью эксгаляции газов, поставляющих в атмосферу широкий спектр химических элементов, в том числе редкие земли. При выпадении на поверхность снежного покрова эти химические элементы обогащают поверхностный горизонт снега с последующим его погребением более поздними снегопадами. Такие горизонты в изученных разрезах представлены фирновым снегом и фирном с линзами льда, образовавшимся в результате воздействия на поверхность снежного покрова теплых воздушных масс с вулканическими газами, либо в следствие естественного подтаивания при долгом залегании на поверхности. Отношения средних содержаний РЗЭ в фирне вблизи вулканов по трем наиболее богатым пробам над их фоном в аналогичных образованиях за пределами воздействия вулканических газов составляют: La-28.3, Ce-4.4, Pr-7.9, Nd-4.5, Sm-3.9, Eu-3.9, Gd-4.5, Dy-3.2, Y-0.6. Отмеченная выше лантановая специализация в снеге вблизи активных вулканов прослеживается и в фирне.

Исследования в зонах воздействия на снег продуктов ТТИ-50 показали, что в фирне, как и в горизонтах снега с пеплом, наблюдается закономерное падение сумм РЗЭ с удалением от центра извержения (рис.2).

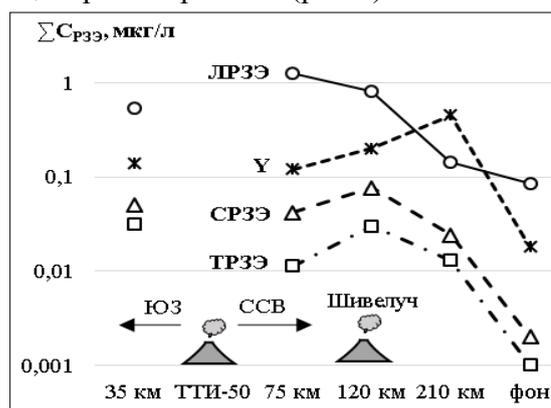


Рисунок 2. Суммы РЗЭ в фирне на разном расстоянии от центра ТТИ-50 (км).

Отличия форм графиков ЛРЗЭ и Y между собой и от графиков СРЗЭ и ТРЗЭ при подобии последних свидетельствует о фракционировании РЗЭ при эксгаляции и (или) переносе вулканических газов. Заметный вклад в распределение РЗЭ в зонах исследования вносили эксгаляции на вулкане Шивелуч в 125 км на ССВ от ТТИ-50 (рис.2).

Спектры РЗЭ в горизонтах снежного покрова, нормированные по стандарту NASC [6,7], при высоких содержаниях элементов однотипны, имеют полого-выпуклую форму со слабым обогащением в области СРЗЭ (рис. 3).

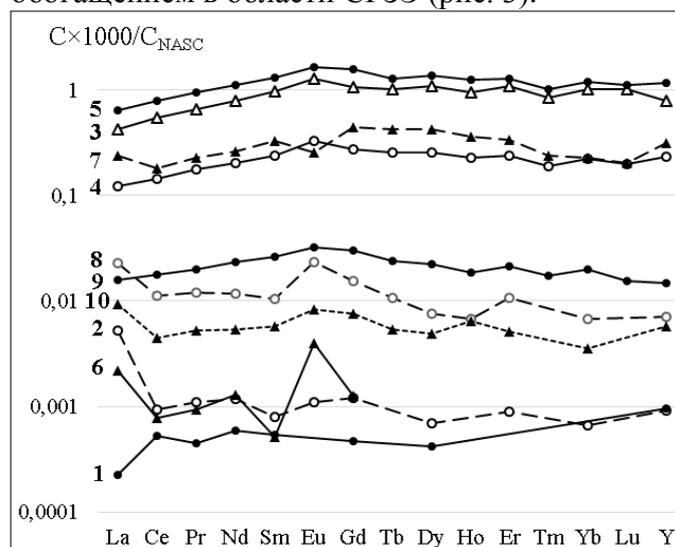


Рисунок 3. Спектры РЗЭ в горизонтах снежного покрова, нормированные по NASC: 1-Сф; 2-Сфм; 3-6 – с пеплом ТТИ-50 в 0 (3), 50 (4), 75 (5) и 210 (6) км от источника; 7- с пеплом вулкана Корякский; 8-9 – с пеплом вулкана Шивелуч 2009 г в 25 км (8) и 2006 г в 115 км (9); 10 - в фирне вблизи вулканов.

Слабое фракционирование РЗЭ при высоких содержаниях усиливается в области их низких концентраций, особенно с удалением от источника пепла. Выражается это в явном относительном росте содержаний La и Eu и падении содержаний Ce, Sm и Ho. Для горизонтов снежного покрова с пеплами вулканов Северной группы характерны положительная аномалия Eu/Eu^* ($Eu/(Sm \times Gd)^{1/2} = 1,12-1,82$ (до 3,55 в 210 км от ТТИ-50) и отрицательная $Sm/Sm^* = 0,94-0,44$ в отличие от горизонтов с пеплом вулкана Корякский (юго-восток Камчатки), в которых установлены отрицательная аномалия $Eu/Eu^* = 0,67$ и положительная $Sm/Sm^* = 1,26$.

На иерархической дендрограмме, построенной по данным корреляционного анализа содержаний 47 химических элементов в 16 пробах снега с пеплом, РЗЭ образуют изолированный кластер, который наиболее тесно связан с кластером Li-Na-Co-Be-Al, вместе с которым они тесно коррелируют с кластером Th-U-Ga-Fe-Si. Не входит в «редкоземельный кластер» La, который обнаруживает относительно слабые связи с остальными РЗЭ и часто незначимые связи с другими элементами.

В результате факторного анализа данных ICP-MS анализа тех же 16 снежных проб выделен 1-ый фактор с весом 76.5 %, в котором 42 из 47 включенных в анализ элементов, имеют высокие факторные нагрузки (>0.7). РЗЭ (за исключением La) с нагрузками 0.942-0.964 входят в число первых 22 элементов при их ранжировании по этому показателю. Минимальные нагрузки в 1-м факторе имеют (по убыванию) La (0.623), As, Zn, Mo и Sb. Анализ выделил отдельный «лантановый» фактор с весом 2,65%, структуру которого определяет только нагрузка La (0,631), что можно связать с некоторой обособленностью поведения этого элемента в снеге.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соотношение сумм значащих содержаний ЛРЗЭ/СРЗЭ/ТРЗЭ для регионального фона РЗЭ в снежном покрове Камчатки составляет (в %) 87.8/12.2/0. В зонах воздействия вулканов установлен повышенный фон и более широкий спектр РЗЭ, в т.ч. ТРЗЭ, в снежном покрове и его общая лантановая геохимическая специализация. Максимальные содержания РЗЭ установлены в горизонтах с пеплами в осевых частях пеплопадов на расстоянии до 100 км от источника. Выявлены повышенные концентрации РЗЭ в прослоях фирнового снега. Установлено усиление фракционирования РЗЭ при уменьшении их содержаний и удалении от источника пепла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантаноидов в почвах и горных породах (обзор литературы) // Почвоведение. 2012. № 1. С.69-81.
2. Округин В.М. Вулканическая фантазия – месяц третий. Горный вестник Камчатки. 2013. № 1 (23). С. 88-89.
3. Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых - М.: Недра, 1990. С. 9-10.
4. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 3. С. 523-549.
5. Aubert D. Stille P., Probst A. et al. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. - V. 66. N 19. -2002. - P. 3339-3350.
6. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. - V.89.-1988. - P.35-47.
7. Haskin L. A., Haskin M. A., Frey F. A., Wildman T. R. Relative and absolute terrestrial abundance's of the rare earths // Origin and Distribution of the Elements. 1968. - P. 889-912.