

УДК 550.8.014:553.31.265

## ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ПЕПЛЫ КАК ИСТОЧНИК РАСТВОРЕННОГО ФОСФОРА В ОКЕАНЕ

© 2022 г. А. В. Савенко<sup>1</sup>, \*, В. С. Савенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
геологический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
географический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.04.2021 г.

После доработки 19.06.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Экспериментально изучен процесс перехода фосфора из вулканических пеплов и обсидиана в морскую воду. Для обсидиана и пеплов вулканов Ксудач, Карымский и Эйяфьяллайокуль удельная мобилизация фосфора находится в диапазоне 0.3–5.0 мкг Р/г при среднем значении ~1.5 мкг Р/г. Максимальное поступление растворенного минерального фосфора в океан в результате взаимодействия пирокластического материала островодужного вулканизма с морской водой составляет 4.5–9.0 тыс. т/год, что не превышает 0.3–0.6% его привноса с речным стоком.

**Ключевые слова:** фосфор, пирокластический материал, островодужный вулканизм, морская вода, океан

**DOI:** 10.31857/S0030157422020150

Несмотря на большое внимание, уделяемое в последние десятилетия количественной характеристике источников растворенного фосфора в Мировом океане [1, 7, 8, 10], многие аспекты этой проблемы остаются недостаточно изученными. Одним из таких малоизученных вопросов является выяснение роли вулканического пирокластического материала в поступлении растворенного фосфора в океан.

Согласно имеющимся данным [9], при взаимодействии морской воды с терригенными аэрозолями от 30 до 50% содержащегося в них фосфора переходит в растворенное состояние, причем интегральный эффект этого процесса по порядку величины сопоставим с поступлением фосфора в составе материкового стока растворенных веществ [6]. Вместе с тем до сих пор нет определенности в оценке вкладов в мобилизацию растворенного фосфора разных генетических фракций терригенных аэрозолей: частиц почвенного и растительного происхождения, твердых продуктов сгорания растительности и ископаемого топлива, вулканогенного пирокластического материала. Цель настоящей работы состояла в определении величины выщелачивания фосфора морской водой в процессе ее взаимодействия с тонкодисперсным материалом вулканических пеплов.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В экспериментах использовали образцы вулканических пеплов Камчатки и Исландии Г.Н. Батурина, охарактеризованные в [2], а также образец обсидиана из коллекции А.Ю. Бычкова. Вулканический пепел вулкана Ксудач был отобран из отложений извержения 1907 г. Остальные образцы пеплов во время проведения опытов имели возраст от нескольких дней (вулкан Эйяфьяллайокуль, Исландия) и месяцев (вулкан Карымский) до 1 года (вулкан Корякский). Химический состав образцов приведен в табл. 1.

В пластиковые емкости к 150 мл искусственной морской воды с соленостью 35‰ и низким содержанием растворенного минерального фосфора (0.04 мкМ) вносили переменное количество (0.75–7.5 г) измельченных до крупности <100 мкм образцов вулканических пеплов и обсидиана. В течение месяца суспензии выдерживали при температуре  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , ежедневно по 8–10 ч. перемешивая на шейкере до установления постоянной концентрации растворенного фосфора, после чего отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм. В фильтрате определяли концентрацию растворенного минерального фосфора колориметрическим методом с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой [4] с точно-

**Таблица 1.** Химический состав образцов вулканических пеплов, использованных в экспериментах (вес. %) [2]

Компонент	Вулкан			
	Корякский	Ксудач	Карымский	Эйяфьяллайокуль
SiO <sub>2</sub>	50.1	72.3	65.9	52.2
TiO <sub>2</sub>	0.82	0.47	0.89	1.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.8	14.8	16.9	13.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8	3.1	6.4	10.2
MnO	0.11	0.10	0.14	0.23
MgO	3.5	1.3	2.1	2.6
CaO	7.0	2.9	5.6	5.3
Na <sub>2</sub> O	2.8	3.9	4.7	4.2
K <sub>2</sub> O	1.1	2.0	1.6	1.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.054	0.22	0.32
S <sub>общ</sub>	2.1	0.025	0.085	0.076

**Таблица 2.** Изменение pH и концентрации растворенного фосфора в морской воде при взаимодействии с вулканическим пирокластическим материалом

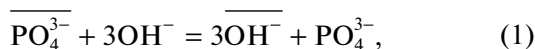
<i>m</i> <sub>тв. фазы</sub> , г/л	pH равновесный	[P <sub>мин</sub> ], мкМ			Удельная мобилизация, мкг P/г
		исходная	равновесная	Δ[P <sub>мин</sub> ]	
Пепел вулкана Корякский					
5	7.37	0.04	2.44	2.40	14.88
10	7.17	"	1.37	1.33	4.12
20	6.79	"	0.31	0.27	0.42
50	5.92	"	0.36	0.32	0.20
Пепел вулкана Ксудач					
5	7.68	0.04	0.10	0.06	0.37
10	7.56	"	0.16	0.12	0.37
20	7.45	"	0.24	0.20	0.31
50	7.24	"	0.38	0.34	0.21
Пепел вулкана Карымский					
5	7.50	0.04	0.80	0.76	4.71
10	7.49	"	1.71	1.67	5.18
20	7.43	"	1.87	1.83	2.84
50	7.32	"	1.87	1.83	1.13
Пепел вулкана Эйяфьяллайокуль					
5	7.68	0.04	0.12	0.08	0.50
10	7.61	"	0.19	0.15	0.47
20	7.60	"	0.28	0.24	0.37
35	7.61	"	0.44	0.40	0.35
Обсидиан					
5	7.79	0.04	0.09	0.05	0.31
10	7.75	"	0.14	0.10	0.31
20	7.69	"	0.20	0.16	0.25
50	7.56	"	0.20	0.16	0.10

стью  $\pm 3\%$  и величину рН потенциометрическим методом с погрешностью  $\pm 0.005$  ед.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали представленные в табл. 2 результаты экспериментов, для всех образцов вулканогенного пирокластического материала с возрастанием массового отношения твердая фаза : морская вода наблюдалось увеличение концентрации растворенного фосфора, достигающее 0.16–1.83 мкМ при максимальном содержании твердой фазы. Исключение составляют опыты с пеплом вулкана Корякский с аномально высоким содержанием сульфидной серы (табл. 1), для которого с ростом отношения твердая фаза : морская вода происходило уменьшение концентрации растворенного фосфора и сильное снижение величины рН.

Можно предположить, что указанные тренды связаны с замещением фосфат-ионов, входящих в состав твердых фаз или находящихся в адсорбированном состоянии, гидроксил-ионами раствора:



где чертой сверху обозначены компоненты в составе твердых фаз или сорбционного комплекса. Схожий эффект отмечался нами в экспериментах по взаимодействию с морской водой фосфорсодержащих оксигидроксидов железа и алюминия, осажденных в кислой среде [3].

Наибольший интерес представляют данные об удельной мобилизации минерального фосфора, т.е. количестве перешедшего в растворенное состояние фосфора в пересчете на 1 г твердой фазы. Если исключить результаты экспериментов с пеплом вулкана Корякский, легко увидеть, что при снижении массового отношения твердая фаза : морская вода удельная мобилизация фосфора становится постоянной величиной, которая для обсидиана и образцов вулканических пеплов находится в пределах 0.3–5.0 мкг Р/г при среднем значении  $\sim 1.5$  мкг Р/г (табл. 2). Эти данные позволяют приближенно оценить вклад пирокластического материала в геохимический баланс растворенного фосфора в океане.

Согласно расчетам Е.К. Мархинина [5], отводившего островодужному вулканизму главную роль в формировании солевого состава океана, ежегодно генерируется 3–6 млрд т пирокластического материала. Если допустить, что весь пирокластический материал переносится в океан, то при средней величине мобилизации фосфора 1.5 мкг Р/г (1.5 г/т) в океан этим путем будет поступать 4.5–9.0 тыс. т/год растворенного минерального фосфора. Речной сток растворенного минерального фосфора, являющийся основной приходной статьей геохимического баланса фос-

фора в океане, равен 1480 тыс. т/год [6]. Отсюда получим, что вклад мобилизованного пирокластического фосфора крайне незначителен и составляет 0.3–0.6% поступления растворенного минерального фосфора с речным стоком. Более того, эта расчетная оценка должна существенно превосходить реальный вклад, поскольку далеко не весь пирокластический материал островодужного вулканизма переносится в океан.

## ВЫВОДЫ

При взаимодействии пирокластического материала (вулканических пеплов и обсидиана) с морской водой происходит частичный переход фосфора в растворенное состояние. Удельная мобилизация минерального фосфора находится в диапазоне 0.3–5.0 мкг Р/г при среднем значении  $\sim 1.5$  мкг Р/г. Этот источник обеспечивает максимальное поступление растворенного минерального фосфора в океан в количестве 4.5–9.0 тыс. т/год, что составляет не более 0.3–0.6% его поступления с речным стоком.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурич Г.Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
2. Батурич Г.Н., Зайцева Л.В., Маневич Т.М. Вулканические пеплы исландского и камчатских вулканов // Материалы XIX Международн. науч. конф. (Школы) по морской геологии "Геология морей и океанов". 14–18 ноября 2011 г. Т. II. М.: ГЕОС, 2011. С. 204–208.
3. Голубев С.В., Ерофеева Е.А., Савенко А.В., Савенко В.С. Поведение фосфора на кислотно-основном геохимическом барьере в зоне смешения кислых вулканических и морских вод // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1998. № 2. С. 60–65.
4. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
5. Мархинин Е.К. Вулканы и жизнь. М.: Мысль, 1980. 196 с.
6. Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с.
7. Filippelli G.M. The global phosphorus cycle // Rev. Mineral. Geochem. 2002. V. 48. № 1. P. 391–425.
8. Froelich P.N., Bender M.L., Luedtke N.A. et al. The marine phosphorus cycle // Amer. J. Sci. 1982. V. 282. № 4. P. 474–511.
9. Graham W.F., Duce R.A. The atmospheric transport of phosphorus to the western North Atlantic // Atmosph. Environ. 1982. V. 16. № 5. P. 1089–1097.
10. Paytan A., McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 2. P. 563–576.

## Volcanic Ashes as a Source of Dissolved Phosphorus in the Ocean

A. V. Savenko<sup>a, #</sup>, V. S. Savenko<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia*

<sup>b</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russia*

<sup>#</sup> *e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru*

The process of phosphorus migration from volcanic ashes and obsidian to seawater was experimentally studied. For obsidian and ashes of the Ksudach, Karymskiy, and Eyyafjallajokul volcanoes, the specific mobilization of phosphorus is in the range of 0.3–5.0  $\mu\text{g P/g}$  with the average value of  $\sim 1.5 \mu\text{g P/g}$ . The maximum input of dissolved mineral phosphorus into the ocean as a result of the interaction of pyroclastic material of arc volcanism with seawater is 4.5–9.0 thousand tons/year, which does not exceed 0.3–0.6% of its input with river runoff.

**Keywords:** phosphorus, pyroclastic material, arc volcanism, seawater, ocean