

**ЭНДОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ДИОКСИНОВ В ОБЛАСТЯХ
ТЕКТОНОМАГМАТИЧЕСКОЙ АКТИВИЗАЦИИ (НА ПРИМЕРЕ САХАЛИНО-
КУРИЛЬСКОГО РЕГИОНА)**

Т.М. Побережная

*ФГБУН Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, ул. Науки, 1Б, г. Южно-Сахалинск, 693022;
e-mail: ptm@imgg.ru*

Поступила в редакцию 26 марта 2012 г.

Получены данные по содержанию диоксинов в ландшафтах современных активных вулканов и в погребенных вулканических пеплах, в свежих выбросах грязевого вулкана. Показано, что в областях тектономагматической активности существуют эндогенные источники поступления в биосферу диоксинов нетехногенного происхождения. Сделано предположение, что в масштабах геологического времени происходило постоянное поступление в биосферу очень токсичных химических соединений – диоксинов, и это, несомненно, имело важное экологическое значение для биоты, которое пока трудно оценить.

Ключевые слова: диоксины, сольфатарное поле, грязевой вулкан, вулканотектоническая активность, Курильские о-ва, о. Сахалин.

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме диоксинов в настоящее время уделяется очень большое внимание [3, 5, 6, 8, 9]. Это связано с широким распространением диоксинов в современной биосфере и их чрезвычайной экологической опасностью. Диоксины – класс галогенсодержащих полициклических органических соединений, которые относят к суперэкоксикантам, потому что они являются клеточными ядами, обладают высокой токсичностью при сверхмалых концентрациях и очень устойчивы в природных средах.

К диоксинам относят обширную группу ксенобиотиков из числа полихлорированных полициклических соединений – дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ). ПХДД и ПХДФ представляют собой трехъядерные галогенизированные ароматические углеводороды, состоящие из двух бензольных колец, соединенных двумя атомами кислорода со смежными углеродными атомами на каждом из бензольных колец в случае ПХДД и одним атомом кислорода и одной углерод-углеродной связью со смежными углеродными атомами в случае ПХДФ [9]. Обе группы химических веществ могут иметь до восьми атомов хлора, присоединяемых к атомам углерода в соот-

ношении 1 к 4 и 6 к 9. Химическое вещество, получаемое в результате замещения атомов хлора, представляет собой конгенер. Каждый конкретный конгенер отличается по числу и положению атомов хлора вокруг ароматических ядер. В общей сложности теоретически возможно существование 75 конгенов ПХДД и 135 конгенов ПХДФ.

В настоящее время считается строго доказанным, что диоксины имеют исключительно техногенное происхождение, хотя и не являются целью ни одной из существующих технологий. Их появление в окружающей среде обусловлено развитием разнообразных технологий и, в основном, связано с производством и использованием хлорорганических соединений и утилизацией их отходов. Однако в последнее время появляются данные, позволяющие сделать предположение о природных источниках поступления диоксинов в окружающую среду [4, 11]. Физико-химические условия, при которых в качестве побочных продуктов образуются техногенные диоксины, могут существовать и в недрах Земли – это высокотемпературные химические процессы, в которых участвуют органические и неорганические хлорсодержащие соединения, включая молекулярный хлор. Для проверки этого предположения было проведено

опробование объектов в местах возможного поступления диоксинов из эндогенных источников. В данной статье рассматриваются результаты проведенного эксперимента.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Диоксины и диоксиноподобные соединения присутствуют в окружающей среде в ничтожно малых количествах, на уровне следов. Поэтому их определение в объектах окружающей среды требует использования специальных аналитических методов и сложнейшего оборудования. Эти методы и приборы появились сравнительно недавно. Методики включают в себя отбор проб, внесение изотопно-меченных стандартов (метод изотопного разбавления), экстракцию, очистку на колонке с активированным углем, многослойной (кислотно-щелочной) колонке, колонке с оксидом алюминия и собственно хромато-масс-спектрометрический анализ. Здесь используются так называемые тандем-приборы, сочетающие принципы методов газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии [2]. Сначала диоксины извлекают из взятой пробы растворителями, затем, после удаления растворителей, компоненты пробы разделяют на составляющие на газожидкостном хроматографе и с использованием масс-спектрометра высокого разрешения определяют содержания разделенных диоксинов и сопутствующих им компонентов.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Для определения диоксинов в местах их возможного поступления из эндогенных источников были отобраны образцы (рис.):

№ 1 – о. Шикотан, долина реки Горобец. Погребенный горизонт вулканического пепла мощностью до 10 см на глубине ~ 1.5 м, возраст 2–3 тыс. лет.

№ 2 – о. Кунашир, сольфатарное поле влк. Менделеева в верховье ручья Кислого. Гидротермально измененная до пластического состояния порода в месте выхода парогидротерм.

№ 3 – о. Сахалин, Южно-Сахалинский грязевой вулкан. Свежеизлившаяся смесь глины, воды и газов.

Образцы проанализированы в специализированной лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ им. А.Н. Северцова РАН (Москва). В лаборатории для анализа используется аппаратура высокого разрешения – Hewlett Packard HP 6890 Plus, Finnigan MAT 95XL, позволяющая проводить ультраследовые определения диоксинов [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В образцах определялись наиболее распространенные конгенеры диоксинов, содержания боль-

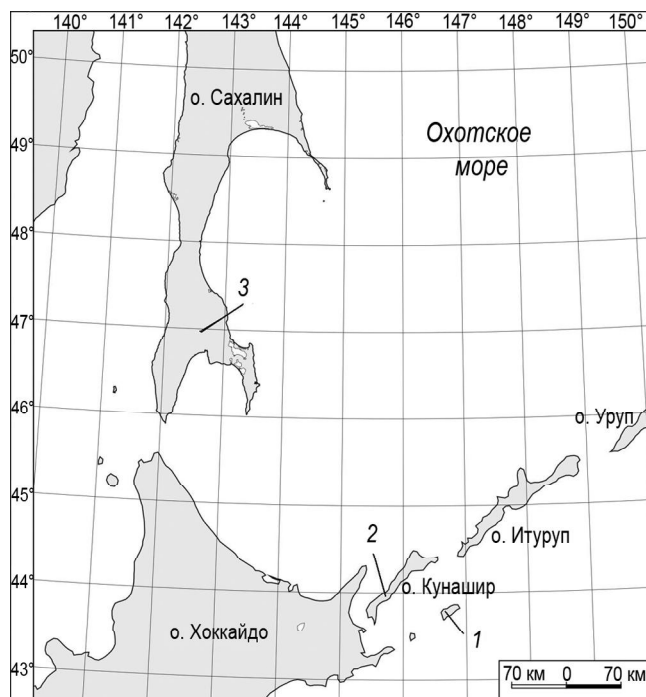


Рис. Места отбора образцов.

1, 2, 3 – номера образцов.

шинства которых оказалось ниже чувствительности анализа (табл.). Во всех образцах обнаружены лишь высокохлорированные гепта- и окси- диоксины с преобладанием ОХДД. В образце, отобранном в условиях влияния современного «горячего» вулканизма, обнаружены также гептахлорированные дибензофураны (0.29 пг/г). В целом в этих условиях отмечаются наиболее высокие содержания всех наблюдаемых диоксинов. Самые низкие их содержания обнаружены в свежеизлившейся глине «холодного» грязевого вулкана. Многолетние наблюдения за деятельностью Южно-Сахалинского грязевого вулкана однозначно указывают на то, что основным динамическим фактором в его деятельности является поднимающийся из недр Земли газ смешанного состава, который сосредоточивается и мигрирует вдоль активного Тымь-Поронайского разлома [7]. По пути он вместе с аналогично поднимающейся водой перенасыщает массу разрушенных и перетертых разломом горных пород до состояния высокоподвижной пульпы с постепенно растущим в ней давлением, что и приводит к их последующему выбросу наружу. Спокойные периоды излияния грязи через постоянные грифоны периодически сменяются активными извержениями. Интенсивные извержения сопровождаются выбросом основной массы газообразных, жидких и твердых продуктов, которые по

Таблица. Результаты определения диоксинов, пг/г

Конгенеры	Погребенный вулканический пепел, о. Шикотан	Сольфатарное поле влк. Менделеева, о. Кунашир	Южно-Сахалинский грязевой вулкан, о. Сахалин
2,3,7,8-ТХДД	<0.05	<0.03	<0.02
1,2,3,7,8-ПеХДД	<0.08	<0.05	<0.04
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	<0.12	<0.07	<0.05
1,2,3,6,7,8- ГкХДД	<0.12	<0.07	<0.05
1,2,3,7,8,9- ГкХДД	<0.12	<0.07	<0.05
1,2,3,4,6,7,8- ГпХДД	0.30	1.02	0.09
ОХДД	1.97	3.35	0.70
2,3,7,8-ТХДФ	<0.04	<0.03	<0.02
1,2,3,7,8- ПеХДФ	<0.07	<0.04	<0.03
2,3,4,7,8- ПеХДФ	<0.07	<0.04	<0.03
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	<0.09	<0.06	<0.04
1,2,3,6,7,8- ГкХДФ	<0.09	<0.06	<0.04
2,3,4,6,7,8- ГкХДФ	<0.09	<0.06	<0.04
1,2,3,7,8,9- ГкХДФ	<0.09	<0.06	<0.04
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	<0.14	0.29	<0.06
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	<0.14	<0.08	<0.06
ОХДФ	<0.46	<0.28	<0.2

Примечание. Приставки, обозначающие число атомов хлора в молекулах ПХДД и ПХДФ: Т – тетра-, Пе – пента-, Гк – гекса-, Гп – гепта-, О – окта-.

составу резко отличаются от поставляемых при обычных условиях [1]. Наши данные по диоксинам относятся к “спокойному” периоду, и мы можем только предположить, что в период тектонической активизации при интенсивном извержении их состав и концентрации могут быть выше.

Количество диоксинов в погребенном пепловом слое занимает промежуточное положение между образцами, отобранными в условиях современной вулканической и тектонической активности. Известно, что диоксины обладают высокой адгезией и достаточно прочно удерживаются на поверхности твердых частиц [10]. Однако обнаруженные в погребенном пепле содержания вряд ли соответствуют их первоначальным концентрациям, т.к. в течение прошедших со дня выброса пепла 2–3 тысячелетий происходила естественная деструкция диоксинов.

Следует подчеркнуть устойчивое доминирование ОХДД во всех изученных образцах. Подобное доминирование обнаружено в разных странах в так называемых “доиндустриальных” отложениях и почвенных горизонтах, а также в почвах, удаленных от явных источников диоксинов [4]. Существующее представление об исключительно техногенном происхождении не позволяет исследователям диоксинов однозначно объяснить данное явление, и они предполагают образование ПХДД в природе из предшественников, в частности из ПХФ (пентахлорфенола). Полученные нами данные по аналогичному соотношению конгенов в образцах, отобранных в услови-

ях современной вулканотектонической активности и на значительном удалении от явных техногенных источников, позволяют говорить об источниках поступления диоксинов в биосферу, не связанных с деятельностью человека, но связанных с геологическими процессами. При этом можно говорить о том, что поступающие из современных природных источников диоксины отличаются от техногенных изомерно-гомологическим однообразием и низкими содержаниями.

В геологическом прошлом Земли происходили процессы мощной тектономагматической активизации, и, весьма вероятно, они сопровождались поступлением больших количеств разнообразных диоксинов и диоксиноподобных соединений. Какое воздействие они оказывали на биоту и какую роль играли в эволюции биосферы? Если учесть известное воздействие диоксинов на жизнедеятельность современных организмов, то можно предположить, что роль эта была неоднозначной. Для одних организмов периоды поступления больших количеств диоксинов в окружающую среду были губительными, для других – благотворными. В последнем случае речь идет о микробиоте. В настоящее время нет прямых данных о влиянии диоксинов на жизнедеятельность микроорганизмов, но хорошо известно, что в разных странах создано много биологических методов, которые используются для очистки почв, загрязненных диоксидами [10]. Для разрушения диоксинов используются различные виды бактерий и грибов. Это позволяет предположить, что в геологическом прошлом

“излишки” диоксинов природного происхождения в биосфере могли активизировать жизнедеятельность некоторых микроорганизмов, что приводило не только к утилизации токсичных соединений, но и к изменению химизма среды и, в целом, к экосистемным перестройкам.

ВЫВОДЫ

Зоны современной вулканотектонической активности сопровождаются поступлением в окружающую среду диоксинов природного происхождения, преимущественно высокохлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов. Это позволяет сделать вывод о том, что диоксины поступали в биосферу на всем протяжении геологической истории Земли с различной интенсивностью в зависимости от масштабов геодинамических процессов. Можно предположить, что периоды проявления мощных процессов тектономагматической активизации на Земле сопровождались увеличением содержания диоксинов в биосфере, что не могло не оказывать влияния на живые организмы. Современные знания пока не позволяют оценить последствия воздействия этого явления на биоту Земли и на биосферу в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахов А.С., Сергеев К.Ф., Мельников О.А. и др. Динамика процессов дефлюидизации Центрально-Сахалинского глубинного разлома при сейсмической активизации (по результатам мониторинга Южно-Сахалинского грязевого вулкана в июле-августе 2001 г.) // Докл. РАН. 2002. Т. 386, № 2. С. 223–228.
2. Бродский Е.С., Клюев Н.А. Определение органических загрязнений окружающей среды с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии // Экологическая химия. 1994. Т. 3, № 1. С. 49–57.
3. Будников Г.К. Диоксины и родственные соединения как экотоксиканты // Соросовский образовательный журн. 1997. № 8. С. 38–44.
4. Клюев Н.А., Шелепчиков А.А., Фешин Д.Б., Бродский Е.С. Вертикальная миграция ПХДД/ПХДФ в почвах Вьетнама // Диоксины во Вьетнаме (методологические вопросы анализа, уровни загрязненности, распространение и детоксикация). Москва-Ханой, 2003. Вып. № 7. С. 114–129.
5. Коломиец А.Ф. Полихлорполициклические ксенобиотики // Успехи химии. 1991. № 3. С. 536–544.
6. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. М.: Химия, 1996. 320 с.
7. Мельников О.А., Сергеев К.Ф., Рыбин А.В., Жарков Р.В. О новом извержении одного из “грязевых” (газоводолитокластитовых) вулканов на Сахалине и природе грязевого вулканизма // Докл. РАН. 2005. Т. 400, № 4. С. 536–541.
8. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: Ретроспективы и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
9. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Диоксин – проблема научная или социальная? // Природа. 1985. № 3. С. 3–15.
10. Юфит С.С., Клюев Н.А. Детоксикация почв, загрязненных диоксинами в ходе войны в Южном Вьетнаме (1961–1975 гг.). Обзор новейших технологий // Диоксины супертоксиканты XXI века. Диоксины во Вьетнаме (методологические вопросы анализа, уровни загрязненности, распространение и детоксикация). Москва-Ханой, 2003. Вып. № 7. С. 32–52.
11. Feshin D., Poberezhnaya T., Shelepchikov A. et al. PCDD/Fs in emissions of dirt volcano // Organohalogen Compounds. 2006. V. 68. P. 2240–2243.

T.M. Poberezhnaya

Endogenous sources of dioxin emission to the areas of tectonomagmatic activation (exemplified by the Sakhalin-Kuril region)

Data on dioxin content, mainly the highly chlorinated derivatives of PCDD, in the landscapes of contemporary active volcanoes and in the buried volcanic ash, in the fresh emissions of a dirt volcano have been obtained. It is shown that there exist endogenous sources of dioxin emission to the biosphere in the areas of tectonic and volcanic activity. It has been supposed that the flow of very toxic chemical compounds-dioxins to the biosphere in geological time scale was continuous, and this undoubtedly was of environmental importance for biota, which is difficult to assess at the present-day level of knowledge.

Key words: dioxins, solfataric field, dirt volcano, volcano-tectonic activity, Kuril Islands, Sakhalin Island.