

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД о. МАТУА, КУРИЛЬСКАЯ ОСТРОВНАЯ ДУГА

© 2020 г. А. В. Савенко^{а, *}, А. Н. Иванов^б, В. С. Савенко^б, О. С. Покровский^{с, д}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова Географический факультет
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^сФедеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН
наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 Россия

^дНациональный исследовательский Томский государственный университет
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.08.2018 г.

После доработки 30.10.2018 г.

Принята к публикации 02.11.2018 г.

Впервые определено содержание ионов основного солевого состава (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), растворенных форм биогенных элементов (Si, P) и микроэлементов (Li, Rb, Cs, Sr, Ba, B, V, Ge, As, Mo, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sb, Tl, Pb, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, U, Y, р.з.э.) в поверхностных и подземных водах о. Матуа (Центральные Курилы). Сделан вывод, что в формировании химического состава вод принимают участие три основных источника: циклические морские соли, растворимые продукты выветривания вулканических пород и вулканические эксгальции. Влияние биологических процессов на химический состав вод острова незначительно.

Ключевые слова: Центральные Курилы, о. Матуа, поверхностные воды, подземные воды, химический состав, главные ионы, микроэлементы

DOI: 10.31857/S0016752520040093

Территориям современного вулканизма свойственна сильная пространственно-временная изменчивость основных характеристик природной среды, связанная с чередованием периодов активизации вулканической деятельности и периодов спокойствия, когда начинают доминировать гипергенные процессы, стремящиеся уничтожить все то, что до этого было создано вулканизмом. Благодаря указанной периодичности, имеющей разную продолжительность циклов для разных мест, открывается возможность наблюдать в режиме реального времени борьбу сил глубинного, теллурического происхождения и космических сил, приводящих в действие глобальный климатический круговорот вещества во внешних геосферах Земли. Наиболее ярко эта борьба должна отражаться на состоянии (характеристиках) самых подвижных компонентов природной среды — биоты и вод. Однако если для биоты, особенно для растений, имеются многочисленные продолжительные наблюдения, то временная изменчивость и связь с вулканизмом химического состава вод

вулканических островов до сих пор остается малоизученной.

В статье представлены результаты определений содержания растворенных форм широкого круга макро- и микроэлементов в поверхностных и подземных водах о. Матуа (Курильская островная дуга), которые, как мы надеемся, станут отправной точкой для систематических мониторинговых исследований водных объектов этого острова, испытывающего на протяжении длительного времени влияние периодически активизирующейся вулканической деятельности.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Остров Матуа площадью 52 км² находится в средней части Курильской островной дуги и в настоящее время практически не заселен. В его северо-западной части расположен современный активный вулкан Пик Сарычева (высота 1446 м над уровнем моря), образовавшийся 400–600 лет назад в кальдере древнего вулкана Матуа. С сере-

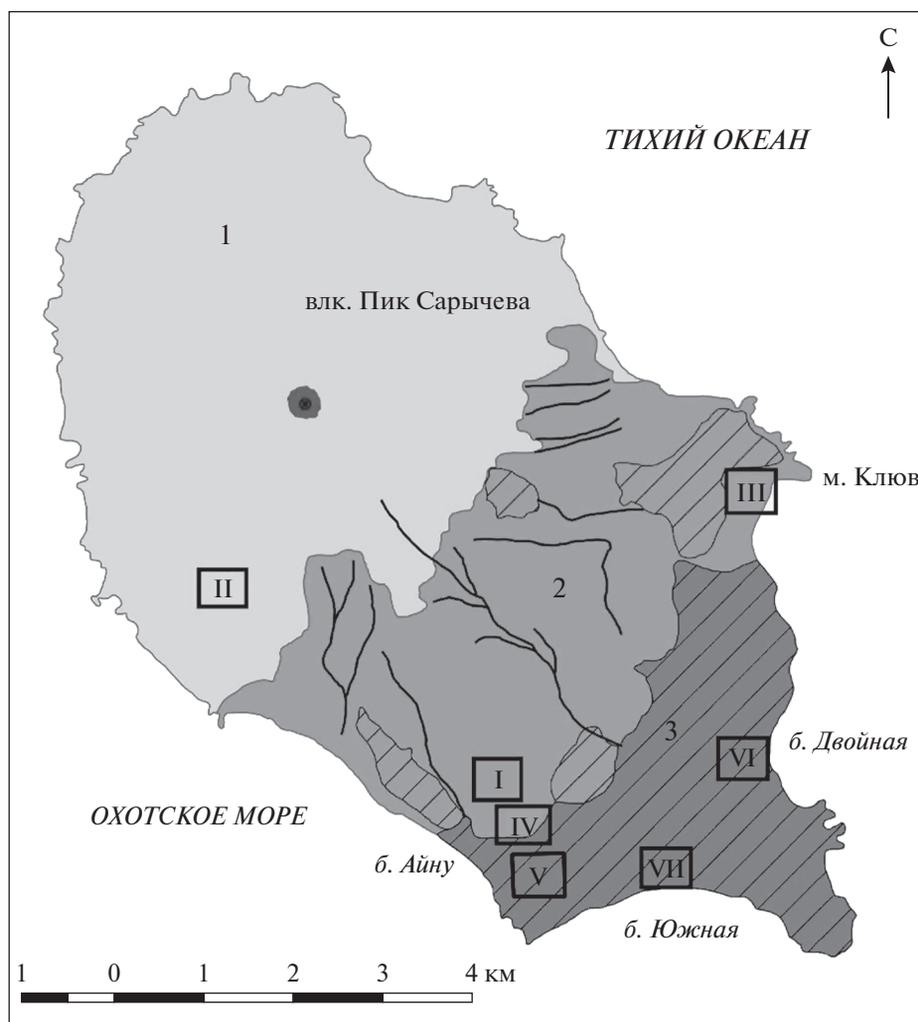


Рис. 1. Карта-схема географических местностей и расположение полигонов отбора проб воды на о. Матуа. 1 – вулканическая пустыня, 2 – постройки древнего вулкана, 3 – морские террасы, штриховка – фортификационные сооружения, I–VII – номера полигонов пробоотбора в соответствии с табл. 1.

дины XVIII в. до начала XXI в. вулкан Пик Сарычева извергался 10 раз, т.е. примерно один раз в 25 лет (Дегтерев и др., 2011). Предпоследнее крупное извержение произошло в июне 2009 г. – за 7 лет до проведения Русским географическим обществом и Министерством обороны РФ экспедиции, в которой были отобраны пробы поверхностных и подземных вод, ставшие материалом для настоящего исследования. Через 1.5 года после экспедиции, в ноябре 2017 г., зафиксировано последнее извержение вулкана.

В пределах острова выделяются три географические местности (Иванов, 2017): 1) современной вулканической пустыни, 2) вулканических построек древнего вулкана Матуа и 3) морских террас (рисунок 1).

Вулканическая пустыня сформирована извержениями вулкана Пик Сарычева, по химическому составу относящимися к андезито-базальтам

(Дегтерев, 2011; Дегтерев и др., 2011), окружает его и занимает около половины площади острова. Во время экспедиции 2016 г. кратер вулкана глубиной ~150 м был закрыт лавовой пробкой, по периферии которой выделялись многочисленные фумаролы.

Вулканические постройки древнего вулкана Матуа расположены юго-восточнее вулканической пустыни. К ним относятся крутые склоны кальдеры древнего вулкана, фрагменты вулканических плато разного возраста, лавы и отложения пирокластического материала, возникшие после образования кальдеры.

Местность морских террас находится на юго-востоке острова и представлена террасами разного уровня: от 2–3 до 60–70 м. Террасы высотой до 25 м на юге острова несут следы воздействий мощных цунами. В период Второй мировой войны в этой части острова Японией были возведены

фортификационные сооружения, сохранившиеся до настоящего времени.

Среднегодовое количество осадков на острове составляет 1278 мм, однако при этом насчитывается всего несколько постоянно действующих водотоков. Причина заключается в том, что атмосферные осадки почти полностью инфильтруются в рыхлые и грубые пирокластические отложения, давая начало подземным водам, состав которых должен в значительной степени контролироваться взаимодействием в системе вода–порода.

Пробы воды были отобраны на семи полигонах в разных частях острова, а также на близлежащем маленьком о. Топорковый (рисунок 1). В вулканической пустыне располагались две точки отбора воды ручьев из снежников на шлаковых полях: первая из них (т. 22) находилась в западной части острова, вторая (т. 17) – вблизи северо-восточного побережья. До места взятия пробы в т. 22 ручей после выхода из снежника протекал по шлаковой пустыне несколько десятков метров, тогда как проба в т. 17 была отобрана из более протяженного ручья, который к тому же 10–15 м протекал через травяную лужайку со злаковыми растениями. Одна проба воды (т. 27) была взята в восточной части острова под мысом Клюв в нижней части ручья перед его выходом на пляж.

Наибольшее количество проб приурочено к району бухты Айну, где разгрузка подземных вод происходит с наибольшей интенсивностью. Т. 16 располагалась над бухтой на нижних частях крутых фронтальных уступов древних лавовых потоков, где лежал снег. В т. 29 на контакте древних лавовых потоков и морской террасы высотой ~20 м над уровнем моря была взята вода из родника. В т. 9 также отбирали воду из родника, находящегося вблизи пляжа на высоте 3 м над уровнем моря непосредственно на границе, где заканчивается бухта Айну и начинаются древние лавовые потоки. Еще 12 проб воды были отобраны в эрозионно-суффозионной ложбине на контакте двух морских террас: 15 и 10 м над уровнем моря. Были взяты пробы воды в верховье самого крупного постоянно действующего ручья Хесупо (т. 5), а также в нижней части этого ручья после его протекания по заболоченной долинке (т. 11). Т. 6 и 8 располагались в верховье и вблизи выхода на пляж второго по водности ручья. В т. 4, 10 и 14 отбирали воду из небольших ручьев в разных частях эрозионно-суффозионной ложбины. Кроме ручьев и родников, в районе бухты Айну были взяты пробы воды из двух небольших искусственных (запрудных) озер диаметром 10–12 и ~30 м (соответственно т. 7 и 3). В небольшом озере диаметром 7–8 м и глубиной 3–4 м, образовавшемся, вероятно, в воронке от взрыва, была взята проба льда (т. 21).

На юго-востоке острова под часовней в местах контакта морских террас 40 и 2 м над уровнем моря находится вторая после бухты Айну большая зона разгрузки подземных вод. Были взяты пробы воды из ручейков на севере (т. 18), в центральной части (т. 12) и на южном окончании этой зоны (т. 19).

На юге острова среди береговых валов располагается небольшое болото, образовавшееся, вероятно, на линзе многолетней мерзлоты. С этим болотом связаны два озера, из которых были отобраны пробы воды. Первое озеро (т. 15) с округлыми очертаниями и отвесными бортиками, диаметром ~3 м и глубиной 0.7 м, внешне похоже на типичные термокарстовые озера. Другое озеро (т. 20), сильно заросшее водной растительностью, обладает овально-удлиненной формой и имеет длину 10–12 м. Еще одна проба воды (т. 28) была взята из небольшого (диаметр 3–4 м, глубина 1 м) озера на расположенном поблизости о. Топорковый, почти полностью занятом “птичьим базаром”.

Величину рН измеряли непосредственно в местах отбора проб портативным потенциометром. Для определения содержания главных ионов пробы воды помещали в полипропиленовые емкости, и в лаборатории фильтрат анализировали на установке капиллярного электрофореза “Капель”, а величину щелочности ($\approx \text{HCO}_3^-$) измеряли объемным ацидиметрическим методом. Для определения содержания растворенных форм биогенных элементов (P, Si) колориметрическими методами пробы воды на месте отфильтровывали через мембранный фильтр 0.45 мкм с последующим добавлением 1 мл хлороформа на 100 мл пробы. Определение растворенных микроэлементов методом ICP-MS проводили в пробах воды, сразу после отбора отфильтрованных через мембранный фильтр 0.45 мкм в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами 5 N азотной кислоты марки ос. ч. (0.2 мл на 8 мл пробы). Погрешность измерений не превышала $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений приведены в табл. 1–5. Для всех компонентов основного солевого состава среднеарифметические и среднегеометрические концентрации различаются не сильно (на 8–12%, для кальция – на 18%), что можно рассматривать как косвенное свидетельство распределения, близкого к нормальному типу. Для микроэлементов расхождения среднеарифметических и среднегеометрических значений усиливаются по мере уменьшения концентраций.

Минерализация (M) и компоненты основного солевого состава (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). По среднему значению минерализации

Таблица 1. Величина рН, минерализация (М) и концентрации растворенных форм компонентов основного солевого состава и биогенных элементов в водных объектах о. Матуа

№ точки	Описание	Дата отбора	рН	М							Si	HCO ₃	SO ₄	Cl	Ca	Mg	K	Na	P _{мин}	P _{орг}	P _{орг} /P _{мин}	
				М	Ca	Mg	K	Na	рН	мг/л												
I. Атмосферные осадки (снег)																						
16	Снег на склоне лавовых потоков над бухтой Айну	30.05.2016	6.07	8.79	2.26	0.29	0.12	0.36	3.46	0.78	1.53	0.15	2.8	7.0	2.52							
II. Ручьи из снежников в вулканической пустыне																						
22	Ручей в среднем течении	06.06.2016	5.71	2.97	0.73	0.20	0.04	0.08	1.02	0.28	0.61	0.11	3.1	9.9	3.21							
17	Ручей в нижнем течении, протекающий через травяную лужайку	31.05.2016	5.78	9.77	2.26	0.30	0.22	0.44	3.55	1.19	1.83	0.21	1.8	7.5	4.05							
	Среднее арифм. (СА) для зон I и II		5.85	7.18	1.75	0.26	0.13	0.29	2.68	0.75	1.32	0.16	2.6	8.1	3.26							
	Среднее геом. (СГ) для зон I и II		5.85	6.34	1.55	0.26	0.10	0.23	2.32	0.64	1.20	0.15	2.5	8.0	3.20							
III. Зона разгрузки подземных вод под мысом Клов																						
27	Ручей грунтового питания	12.06.2016	7.25	250	67.4	3.38	7.79	9.96	127	18.7	15.9	6.86	3.8	7.3	1.91							
IV. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте древних лавовых потоков и морской террасы 20 м																						
29	Родник на контакте древних лавовых потоков и морских террас	18.06.2016	6.95	88.8	19.7	1.40	2.87	6.22	31.4	15.6	11.6	10.1	27.0	6.5	0.24							
V. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте морских террас 15 и 10 м, водоотки																						
9	Родник на границе нижней морской террасы, пляжа и древних лавовых потоков	26.05.2016	7.01	92.6	14.8	1.72	3.09	8.23	21.3	18.0	25.6	22.2	99.9	9.0	0.09							
13	Родник на выходе на нижнюю морскую террасу	29.05.2016	—	80.0	18.6	1.16	2.58	5.28	30.9	11.7	9.76	8.15	15.0	9.1	0.60							
5	Ручей Хесупо, исток	25.05.2016	6.95	100	18.5	1.57	2.75	9.21	29.3	14.7	24.4	15.7	16.8	3.7	0.22							
5а	То же	23.06.2016	6.74	103	18.0	1.55	2.97	9.51	26.8	16.2	28.1	16.9	16.5	11.9	0.72							
11	Ручей Хесупо, нижнее течение	26.05.2016	7.36	87.3	15.8	1.43	2.33	7.84	25.5	14.3	20.1	11.0	10.3	12.3	1.20							
11а	То же	23.06.2016	7.55	101	18.0	1.29	2.88	9.24	27.0	16.3	26.2	12.3	9.7	0.2	0.02							
6	Дальний ручей, верховье	25.05.2016	6.53	79.1	18.4	1.30	2.32	4.83	28.8	10.1	13.4	7.24	6.9	14.2	2.05							
8	Дальний ручей, нижнее течение	25.05.2016	7.26	82.0	17.8	1.17	2.77	5.55	28.6	9.68	16.5	7.40	6.9	10.7	1.54							
8а	То же	23.06.2016	6.95	83.0	17.8	1.19	2.94	5.68	28.9	10.7	15.9	8.31	8.0	8.6	1.09							
4	Ручей к западу от дамбы, среднее течение	25.05.2016	7.58	88.6	16.2	1.28	2.24	7.51	26.2	15.0	20.1	11.0	7.2	5.0	0.69							
10	Малый ручей, нижнее течение	26.05.2016	—	80.4	18.2	1.69	2.29	4.78	29.0	14.6	9.76	8.07	10.6	5.1	0.48							
14	Ручей при выходе на пляж, нижнее течение	30.05.2016	7.76	123	31.3	2.02	3.51	4.29	46.5	18.5	17.1	8.07	6.9	3.5	0.51							
	СА для зоны V		7.17	91.7	18.6	1.45	2.72	6.83	29.1	14.1	18.9	11.4	17.9	7.8	0.77							
	СГ для зоны V		7.16	90.9	18.3	1.43	2.70	6.57	28.6	13.8	17.9	10.6	11.9	5.6	0.47							

Таблица 1. Окончание

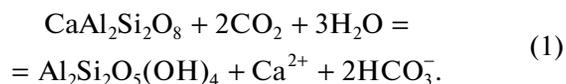
№ точки	Описание	Дата отбора	pH	Mг/л								Si	P _{орг} /P _{мин}		
				M	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	HCO ₃		P _{мин}	P _{орг}	
V'. Там же, озерки															
7	Озеро в долине Дальнего ручья	25.05.2016	7.31	82.2	18.5	1.33	2.46	5.03	29.2	9.83	15.9	7.49	7.5	2.6	0.35
7а	То же	23.06.2016	6.80	87.7	19.5	1.29	3.15	5.82	28.0	10.4	19.5	8.29	7.6	6.8	0.90
3	Большое озеро вблизи дамбы	25.05.2016	7.66	90.3	18.3	1.40	2.44	6.98	28.4	13.3	19.5	10.1	9.1	7.6	0.83
3а	То же	23.06.2016	6.96	103	18.3	1.24	2.89	9.44	28.1	15.8	27.5	12.0	9.7	3.3	0.34
21	Лед на малом озере на востоке зоны разгрузки	04.06.2016	5.76	16.6	4.18	0.42	0.62	0.52	6.72	2.35	1.83	0.53	4.3	12.7	2.97
СА для зоны V' без т. 21			7.18	90.8	18.7	1.32	2.74	6.82	28.4	12.3	20.6	9.47	8.5	5.1	0.61
СГ для зоны V' без т. 21			7.17	90.5	18.6	1.31	2.72	6.63	28.4	12.1	20.2	9.31	8.4	4.6	0.55
VI. Зона разгрузки подземных вод в бухту Двойную под часовой на контакте морских террас 40 и 2 м															
18	Ручей в северной части бухты	01.06.2016	6.86	109	21.4	2.19	2.91	9.97	34.1	10.8	27.5	18.4	55.0	2.3	0.04
12	Ручей под часовой	28.05.2016	7.16	108	22.0	2.29	3.07	8.71	36.1	11.4	24.4	19.6	54.5	18.1	0.33
12а	То же	23.06.2016	6.95	108	21.2	2.18	3.17	8.75	34.6	11.5	26.8	18.4	52.7	4.3	0.08
19	Ручей в южной части бухты	01.06.2016	7.24	142	22.7	2.01	4.38	14.1	34.1	16.9	48.2	22.2	49.9	8.5	0.17
19а	То же	11.06.2016	7.78	133	18.0	2.04	4.66	15.5	25.7	18.5	48.8	23.4	46.7	6.3	0.14
СА для зоны VI			7.20	120	21.1	2.14	3.64	11.4	32.9	13.8	35.1	20.4	51.8	7.9	0.15
СГ для зоны VI			7.19	119	21.0	2.14	3.57	11.1	32.7	13.5	33.5	20.3	51.7	6.3	0.12
VII. Озерки среди береговых валов в бухте Южной															
15	Термокарстовое озеро в болоте	30.05.2016	6.12	36.8	9.58	0.81	0.97	1.13	13.5	4.76	6.10	1.09	5.9	8.8	1.50
20	Зарастающее озеро в болоте	04.06.2016	6.17	22.2	5.98	0.56	0.40	0.51	7.83	2.68	4.27	0.18	9.7	37.5	3.86
СА для зоны VII			6.15	29.5	7.78	0.69	0.69	0.82	10.7	3.72	5.19	0.64	7.8	23.2	2.68
СГ для зоны VII			6.14	28.6	7.57	0.67	0.62	0.76	10.3	3.57	5.10	0.44	7.6	18.2	2.41
О. Топорковый															
28	Озеро недалеко от "птичьего базара"	13.06.2016	6.17	105	28.6	1.71	3.13	2.67	43.1	10.7	14.6	4.58	6.8	9.7	1.43
Средние значения															
СА*			7.08	98.4	20.2	1.58	2.95	7.36	32.3	13.2	20.9	11.8	22.2	8.5	0.80
СГ*			7.07	90.9	18.6	1.49	2.66	6.23	28.8	12.3	18.3	9.0	14.4	6.2	0.43
Реки мира**			—	85.1	5.52	1.72	2.98	11.9	5.92	8.4	48.6	4.07	38	70	1.84

* – За исключением т. 16, 22, 17, 21 и 28; ** – главные ионы и кремний (Меубек, 2004), фосфор (Савенко, 2007).

воды о. Матуа близко соответствуют аналогичному показателю для рек мира, но отличаются существенно большей (в 3–5 раз) концентрацией натрия и хлоридов, которые поступают из атмосферы в составе циклических морских солей. С циклическими солями может быть связано также повышенное содержание сульфатов, хотя не исключена частичная связь последних с вулканическими эксгаляциями, которые, однако, во время экспедиции выделялись малоактивными фумаролами только в окрестностях кратера вулкана Пик Сарычева. Более низкие по сравнению с водами рек мира концентрации кальция и бикарбонатов объясняются отсутствием на острове осадочных карбонатных пород, служащих основным источником этих компонентов в материковом стоке растворенных веществ.

Концентрации всех главных ионов положительно коррелируют с величиной рН ($r = 0.69–0.84$) и минерализацией ($r = 0.86–0.97$). Между концентрациями большинства ионов также имеется значимая положительная корреляция ($r = 0.76–0.99$), причем наиболее тесная взаимосвязь наблюдается для натрия и хлора – главных компонентов циклических морских солей. Исключение составляют пары $\text{Na}^+–\text{Ca}^{2+}$ ($r = 0.57$), $\text{Na}^+–\text{HCO}_3^-$ ($r = 0.58$) и $\text{Cl}^-–\text{HCO}_3^-$ ($r = 0.56$), для которых невысокие коэффициенты корреляции обусловлены разным происхождением компонентов: натрий и хлор имеют морской генезис (циклические соли), тогда как кальций и бикар-

бонаты образуются преимущественно в процессе выветривания:



Биогенные элементы (Si, P). Среднегеометрическая и среднеарифметическая концентрации кремния в водах о. Матуа в 2–3 раза выше среднего содержания этого элемента в реках мира, что обусловлено широким распространением на острове свежих, малоизмененных процессами выветривания вулканических горных пород. С тем же фактором – доминированием свежих вулканических пород и слабым развитием почвенно-растительного покрова – связана в 2–3 раза более низкая концентрация растворенного минерального фосфора в обследованных водах по сравнению с его среднемировым содержанием в речном стоке. Этот вывод подтверждается превышением в водах о. Матуа минеральной составляющей растворенного фосфора над органической (14.4 мкг $\text{P}_{\text{мин}}/\text{л}$ и 6.2 мкг $\text{P}_{\text{орг}}/\text{л}$) в отличие от средних значений для рек мира (38 мкг $\text{P}_{\text{мин}}/\text{л}$ и 70 мкг $\text{P}_{\text{орг}}/\text{л}$).

Концентрации кремния и минерального фосфора тесно взаимосвязаны между собой ($r = 0.79$). Кроме того, установлены значимые корреляции кремния с минерализацией, компонентами основного солевого состава, за исключением натрия и хлора – главных компонентов циклических морских солей, а также со стронцием, бором и титаном:

Компонент	<i>M</i>	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Sr	B	Ti
<i>r</i>	0.83	0.57	0.84	0.82	0.94	0.57	0.78	0.91	0.94	0.72	0.87

Минеральный фосфор, помимо кремния, связан с другими элементами, образующими оксианионы, – ванадием ($r = 0.85$), мышьяком ($r = 0.93$) и титаном ($r = 0.79$). Это позволяет считать главным источником поступления кремния и фосфатов в воды острова выщелачивание из горных пород.

Редкие щелочные, щелочноземельные и анионогенные элементы (Li, Rb, Cs, Sr, Ba, B, V, Ge, As, Mo). Учитывая сильную пространственно-временную изменчивость микроэлементного состава природных вод, при использовании в качестве фоновых значений средних концентраций редких и рассеянных элементов в материковом стоке растворенных веществ аномальными можно считать концентрации, превышающие фоновый уровень не менее чем в 5–10 раз. При таком допущении к элементам с аномальными концентрациями в водах о. Матуа могут быть отнесены только цезий и барий (табл. 2). Высокое содержание цезия в вод-

ных объектах острова, в 10 раз превосходящее среднюю концентрацию этого элемента в материковом стоке, по-видимому, связано с отсутствием или слабым развитием на острове почвенного покрова, выступающего на других территориях в качестве эффективного сорбента цезия, который, как известно, обладает сильной адсорбционной способностью. Барий, напротив, содержится в водах о. Матуа в существенно меньшем количестве (3.3 мкг/л) по сравнению с реками мира (23 мкг/л). Причина этого расхождения связана с преобладанием в земной коре кислых пород с более высоким содержанием бария, чем в андезито-базальтах, слагающих о. Матуа.

Концентрации редких щелочных металлов достаточно плотно коррелируют между собой: $r_{\text{Li-Rb}} = 0.85$, $r_{\text{Li-Cs}} = 0.72$, $r_{\text{Rb-Cs}} = 0.80$. Кроме того, для цезия наблюдается тесная корреляция с таллием ($r = 0.89$), который в одновалентном состоя-

Таблица 2. Концентрации растворенных форм редких щелочных, щелочноземельных и анионогенных элементов в водных объектах о. Матуа, мкг/л

№ точки	Li	Rb	Cs	Sr	Ba	B	V	Ge	As	Mo
I. Атмосферные осадки (снег)										
16	0.50	0.31	0.004	3.03	0.21	6.48	0.23	0.009	0.122	0.035
II. Ручьи из снежников в вулканической пустыне										
22	0.30	0.23	0.003	1.67	0.16	1.50	0.20	0.008	0.044	0.017
17	0.37	0.37	0.005	4.17	0.28	4.34	0.36	0.010	0.053	0.034
СА для зон I и II	0.39	0.30	0.004	2.96	0.22	4.11	0.26	0.009	0.073	0.029
СГ для зон I и II	0.38	0.30	0.004	2.76	0.21	3.48	0.25	0.009	0.066	0.027
III. Зона разгрузки подземных вод под мысом Клюв										
27	1.57	1.89	0.023	65.8	4.02	38.2	0.52	0.020	0.109	0.046
IV. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте древних лавовых потоков и морской террасы 20 м										
29	2.48	4.44	1.67	36.2	3.45	23.3	10.6	0.015	0.629	0.483
V. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте морских террас 15 и 10 м, водотоки										
9	1.81	2.61	0.16	50.9	1.99	32.0	23.2	0.010	1.44	0.880
13	1.79	3.53	1.93	37.3	5.31	15.8	8.79	0.009	0.534	0.412
5	0.47	1.61	0.010	56.8	3.05	14.4	0.74	0.016	0.172	0.135
5a	0.44	1.60	0.008	59.3	2.92	14.2	0.75	0.017	0.176	0.135
11	0.55	1.40	0.014	49.1	2.68	15.0	0.53	0.013	0.090	0.121
11a	0.37	1.35	0.013	57.7	2.85	16.0	0.56	0.015	0.082	0.125
6	0.99	2.69	1.14	36.2	6.16	14.4	0.79	0.014	0.116	0.286
8	1.12	2.57	1.06	37.2	4.16	16.3	0.74	0.014	0.121	0.293
8a	1.28	2.59	1.14	38.8	4.42	17.1	0.79	0.017	0.129	0.326
4	0.76	1.21	0.013	46.5	2.87	11.8	0.76	0.010	0.053	0.122
10	1.77	3.98	1.17	30.1	2.57	18.3	3.38	0.011	0.254	0.363
14	1.19	3.45	0.79	33.5	3.68	27.4	0.21	0.012	0.069	0.179
СА для зоны V	1.05	2.38	0.62	44.5	3.56	17.7	3.44	0.013	0.27	0.28
СГ для зоны V	0.91	2.21	0.14	43.4	3.38	17.0	1.19	0.013	0.16	0.23
V'. Там же, озерки										
7	0.88	2.66	1.09	34.1	4.39	16.7	0.79	0.015	0.113	0.321
7a	1.27	2.67	1.15	40.1	4.66	17.5	0.81	0.017	0.130	0.397
3	0.40	1.26	0.056	42.1	3.28	13.3	0.89	0.013	0.075	0.147
3a	0.34	1.23	0.051	57.6	3.91	14.0	0.96	0.014	0.088	0.146
21	0.30	0.42	0.003	7.54	0.51	3.10	0.20	0.008	0.055	0.019
СА для зоны V' без т. 21	0.72	1.96	0.59	43.5	4.06	15.4	0.86	0.015	0.10	0.25
СГ для зоны V' без т. 21	0.62	1.82	0.24	42.7	4.02	15.3	0.86	0.015	0.10	0.23
VI. Зона разгрузки подземных вод в бухту Двойную под часовой на контакте морских террас 40 и 2 м										
18	0.95	2.50	0.056	66.4	2.16	16.7	4.86	0.019	0.530	0.138
12	1.11	2.40	0.029	59.5	2.88	16.0	5.23	0.013	0.568	0.164
12a	0.80	2.43	0.030	59.8	2.93	15.5	5.17	0.014	0.569	0.150
19	1.16	1.68	0.042	68.7	6.14	31.1	7.28	0.018	0.600	0.175
19a	1.34	1.63	0.044	74.5	6.41	38.3	7.40	0.016	0.616	0.204
СА для зоны VI	1.07	2.13	0.040	65.8	4.10	23.5	5.99	0.016	0.58	0.17
СГ для зоны VI	1.06	2.09	0.039	65.5	3.73	21.8	5.89	0.016	0.58	0.16
VII. Озерки среди береговых валов в бухте Южной										
15	0.59	0.47	0.007	11.8	2.67	7.49	0.56	0.009	0.147	0.063
20	0.51	0.55	0.009	7.77	0.62	8.01	1.73	0.008	0.309	0.082
СА для зоны VII	0.55	0.51	0.008	9.79	1.65	7.75	1.15	0.009	0.23	0.073
СГ для зоны VII	0.55	0.51	0.008	9.58	1.29	7.75	0.98	0.008	0.21	0.072
О. Топорковый										
28	0.91	0.98	0.012	29.6	4.11	21.2	0.36	0.017	0.111	0.042
Средние значения										
СА*	1.04	2.18	0.47	46.3	3.61	18.8	3.52	0.014	0.31	0.24
СГ*	0.90	1.92	0.10	42.0	3.31	17.3	1.62	0.014	0.20	0.19
Реки мира**	1.84	1.63	0.011	60	23	10.2	0.71	0.0068	0.62	0.42

* – За исключением т. 16, 22, 17, 21 и 28; ** – (Gaillardet et al., 2004).

нии химически подобен тяжелым щелочным элементам, обладая, в том числе, высокой адсорбционной способностью — главным фактором, контролирующим их миграцию в зоне гипергенеза, где в силу малой распространенности ни цезий, ни таллий не образуют собственных минералов. Высокий коэффициент корреляции ($r = 0.89$) также отмечается для пары Cs—Cu, что, вероятно, возникает вследствие их совместного переноса в составе вулканических эксгальций. Для лития и рубидия прослеживаются тесные положительные корреляции с молибденом ($r_{\text{Li-Mo}} = 0.78$, $r_{\text{Rb-Mo}} = 0.78$) и несколько менее

плотные корреляции с сурьмой ($r_{\text{Li-Sb}} = 0.74$, $r_{\text{Rb-Sb}} = 0.65$). Цезий с молибденом коррелирует слабо ($r = 0.58$). Ассоциация лития и рубидия с молибденом и отчасти с сурьмой — типичными элементами вулканических эксгальций — указывает на то, что последние могут быть важным источником лития и рубидия в водах о. Матуа.

Концентрации стронция и бария между собой коррелируют слабо ($r = 0.60$). Для стронция характерна тесная положительная корреляция с минерализацией, главными ионами, за исключением натрия и хлора, а также с кремнием и титаном:

Компонент	<i>M</i>	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si	Ti
<i>r</i>	0.91	0.68	0.85	0.88	0.97	0.69	0.83	0.93	0.94	0.82

Максимальное значение коэффициента корреляции наблюдается для связи Sr—Ca, которая не только отражает сходство химических и геохимических свойств этих элементов, но и свидетельствует о поступлении стронция в водные объекты о. Матуа в результате выветривания горных пород. На ведущую роль этого процесса указывает также достаточно тесная корреляция стронция с калием, магнием, бикарбонатами, кремнием и титаном, основным источником которых в водах острова могут быть только горные породы (корреляция с сульфатами может возникать вследствие сернокислотного выщелачивания пород, обычного в районах современного наземного вулканизма).

Корреляционные связи бария более ограничены. Имеется положительная корреляция концен-

траций бария и магния ($r = 0.80$), а также прослеживается более слабая взаимосвязь с минерализацией ($r = 0.74$), натрием и хлором ($r = 0.70$). Судя по уровню абсолютных концентраций бария в водах о. Матуа, в продуктах выветривания и сернокислотного выщелачивания горных пород может присутствовать барит BaSO₄, растворимость которого контролирует содержание бария в водных растворах и таким образом затушевывает проявления связей, обусловленных поступлением в воды химических элементов из тех или иных источников.

Бор ассоциируется с теми же элементами, что и стронций (за исключением титана) при некотором ослаблении корреляций с кальцием, бикарбонатами и кремнием:

Компонент	<i>M</i>	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si
<i>r</i>	0.81	0.69	0.75	0.87	0.71	0.65	0.80	0.75	0.73

Это указывает на его преимущественное поступление из горных пород, хотя возможно и существенное влияние вулканогенного источника. Ванадий и мышьяк тесно коррелируют между собой ($r = 0.97$), а также с минеральным фосфором ($r_{\text{V-P}} = 0.85$, $r_{\text{As-P}} = 0.93$) и в меньшей степени с молибденом ($r_{\text{V-Mo}} = 0.78$, $r_{\text{As-Mo}} = 0.70$). У молибдена, в свою очередь, появляются значимые корреляционные связи с литием ($r = 0.78$) и рубидием ($r = 0.70$), что отражает усиление роли вулканогенного фактора в этом ряду. Германий имеет лишь довольно слабую взаимосвязь с минерализацией и главными ионами ($r = 0.64-0.75$), что за-

трудняет выявление преобладающего источника его поступления в водную среду.

Тяжелые металлы (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Sb, Tl, Pb). Из определявшихся тяжелых металлов (табл. 3) максимальное расхождение со средними концентрациями отмечается для марганца, среднее содержание которого в материковом стоке более чем в 10 раз превышает таковое в водах о. Матуа. Характерная черта гидрохимии марганца — сильная чувствительность к редокс-состоянию среды миграции: в окислительных условиях марганец обладает низкой подвижностью, которая резко возрастает в восстановительной среде в условиях гипоксии и аноксии. В зоне

Таблица 3. Концентрации растворенных форм тяжелых металлов в водных объектах о. Матуа, мкг/л

№ точки	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Cd	Sb	Tl	Pb
I. Атмосферные осадки (снег)									
16	1.27	16.8	0.008	0.72	5.32	0.008	0.067	0.0011	0.174
II. Ручьи из снежников в вулканической пустыне									
22	3.39	6.03	0.006	0.45	1.93	0.012	0.025	0.0019	0.071
17	1.41	14.9	0.016	0.82	4.10	0.009	0.017	0.0017	0.075
СА для зон I и II	2.02	12.6	0.010	0.66	3.78	0.010	0.036	0.0016	0.107
СГ для зон I и II	1.82	11.5	0.009	0.64	3.48	0.010	0.031	0.0015	0.097
III. Зона разгрузки подземных вод под мысом Клюв									
27	3.85	67.7	0.061	3.29	6.82	0.010	0.037	0.0072	0.082
IV. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте древних лавовых потоков и морской террасы 20 м									
29	1.04	4.08	0.025	7.27	4.92	0.012	0.072	0.0154	0.051
V. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте морских террас 15 и 10 м, водотоки									
9	0.55	5.32	0.011	0.97	3.82	0.034	0.067	0.0008	0.068
13	0.56	5.19	0.023	8.53	4.70	0.032	0.075	0.0170	0.254
5	1.92	4.72	0.011	0.40	2.70	0.009	0.033	0.0018	0.089
5a	2.09	4.86	0.012	0.48	2.75	0.007	0.031	0.0019	0.084
11	9.64	115	0.044	1.39	5.25	0.016	0.041	0.0030	0.107
11a	12.6	116	0.051	1.45	5.63	0.012	0.036	0.0029	0.095
6	4.25	101	0.046	5.22	4.17	0.018	0.044	0.0133	0.113
8	10.6	130	0.036	3.75	2.87	0.006	0.043	0.0078	0.038
8a	22.4	223	0.060	4.47	3.17	0.008	0.051	0.0101	0.052
4	4.23	106	0.040	0.34	1.62	0.005	0.017	0.0028	0.059
10	2.72	70.8	0.050	5.10	6.09	0.024	0.083	0.0126	0.282
14	0.42	13.6	0.016	1.14	5.09	0.015	0.052	0.0056	0.095
СА для зоны V	6.00	74.6	0.033	2.77	3.99	0.016	0.048	0.0066	0.111
СГ для зоны V	3.08	34.2	0.028	1.69	3.74	0.013	0.044	0.0046	0.094
V'. Там же, озерки									
7	15.8	135	0.042	5.02	8.39	0.022	0.047	0.0095	0.081
7a	24.6	271	0.070	4.54	9.32	0.017	0.058	0.0109	0.064
3	9.69	146	0.073	1.26	3.42	0.012	0.025	0.0026	0.085
3a	7.65	133	0.058	1.10	2.84	0.010	0.027	0.0034	0.071
21	8.54	60.4	0.070	0.66	3.43	0.020	0.028	0.0020	0.084
СА для зоны V' без т. 21	14.4	171	0.061	2.98	5.99	0.015	0.039	0.0066	0.075
СГ для зоны V' без т. 21	13.0	163	0.059	2.37	5.25	0.015	0.037	0.0055	0.075
VI. Зона разгрузки подземных вод в бухту Двойную под часовой на контакте морских террас 40 и 2 м									
18	0.52	6.44	0.007	1.07	8.53	0.009	0.050	0.0020	0.124
12	0.65	7.70	0.013	1.01	3.13	0.007	0.042	0.0021	0.073
12a	0.82	5.72	0.009	0.80	2.46	0.006	0.037	0.0017	0.056
19	0.34	6.89	0.004	0.39	2.88	0.004	0.029	0.0007	0.043
19a	2.16	9.20	0.007	1.32	3.24	0.014	0.042	0.0015	0.076
СА для зоны VI	0.90	7.19	0.008	0.92	4.05	0.008	0.040	0.0016	0.074
СГ для зоны VI	0.73	7.10	0.007	0.85	3.61	0.007	0.039	0.0015	0.070
VII. Озерки среди береговых валов в бухте Южной									
15	2.16	70.1	0.017	1.44	6.07	0.027	0.036	0.0063	0.192
20	6.66	181	0.054	2.02	5.58	0.022	0.053	0.0043	0.293
СА для зоны VII	4.41	126	0.036	1.73	5.83	0.025	0.045	0.0053	0.243
СГ для зоны VII	3.79	113	0.030	1.71	5.82	0.024	0.044	0.0052	0.237
О. Топорковый									
28	2.69	21.1	0.033	5.30	6.66	0.018	0.051	0.0111	0.217
Средние значения									
СА*	5.92	77.6	0.034	2.55	4.62	0.014	0.045	0.006	0.105
СГ*	2.90	33.3	0.025	1.70	4.21	0.012	0.042	0.004	0.089
Реки мира**	34	66	0.148	1.48	0.60	0.08	0.07	0.007	0.079

* – За исключением т. 16, 22, 17, 21 и 28; ** – (Gaillardet et al., 2004).

гипергенеза органическое вещество является главным потребителем молекулярного кислорода и, следовательно, определяющим фактором гипоксии—аноксии водных объектов. На о. Матуа, в силу слабого развития или полного отсутствия почвенно—растительного покрова, продуцируемого органического вещества недостаточно для существенного уменьшения содержания молекулярного кислорода, что обеспечивает относительно низкую миграционную способность марганца. Сходным образом могут возникать пониженные концентрации кобальта в водных объектах острова: в окислительной обстановке кобальт находится в трехвалентном состоянии, образуя труднорастворимые оксигидроксиды и активно участвуя в процессах сорбционной иммобилизации.

Превышение содержания цинка в водах о. Матуа в 7 раз относительно его средней концентрации в материковом стоке не имеет однозначного объяснения. Причиной этого может быть поступление цинка в составе вулканических эксгаляций (Савенко, 1994), однако атмосферные осадки тоже обогащены цинком, как за пределами областей современного вулканизма, так и вне городских промышленных агломераций (Савенко, 1991; Кулматов и др., 1992).

Среди указанных тяжелых металлов тесные корреляции наблюдаются для марганца, железа и кобальта, входящих в геохимическую группу элементов железа: $r_{\text{Mn-Fe}} = 0.90$, $r_{\text{Mn-Co}} = 0.74$, $r_{\text{Fe-Co}} = 0.83$. Все эти элементы обладают относительно высокой подвижностью в двухвалентном состоянии и низкой подвижностью в трехвалентном (для марганца в четырехвалентном) состоянии. За исключением упоминавшихся выше корреляций Cu—Cs, Tl—Cs и Sb—Li, а также Cu—Tl ($r = 0.97$), обусловленных, по-видимому, миграцией элементов в составе вулканических эксгаляций, другие плотные корреляционные связи ($r > 0.7$) для тяжелых металлов отсутствуют.

Элементы-гидролизаты (Al, Ga, Ti, Zr, Hf, U). Концентрации алюминия, галлия, циркония и гафния в водах о. Матуа в 3—5 раз ниже их среднего содержания в мировом речном стоке (табл. 4), что отражает различия в распространенности указанных элементов в основных породах острова и континентальной земной коре, где доминируют породы кислого состава. Труднообъяснимо 20-кратное превышение содержания титана в водах о. Матуа по сравнению со стоком рек мира, поскольку различия концентраций этого элемента в литогенной основе водосборов острова и континентов существенно ниже. Содержание урана в водах острова, напротив, более чем в 150 раз меньше среднего содержания в реках мира. В неизмененных изверженных горных породах уран присутствует в четырехвалентном состоянии с крайне низкой миграционной подвижностью. В окисли-

тельной обстановке, которая преобладает на водосборах суши в целом, уран находится в подвижном шестивалентном состоянии, что может быть причиной его высоких концентраций в мировом речном стоке.

Содержание алюминия в исследованных водах коррелирует с концентрациями редкоземельных элементов, причем коэффициент корреляции принимает максимальные значения (0.80—0.86) для легких элементов этой группы, постепенно снижаясь до 0.67 для лютеция — наиболее тяжелого редкоземельного элемента. Тесные корреляционные связи алюминия наблюдаются также с цирконием ($r = 0.82$) и гафнием ($r = 0.86$). Хотя галлий является близким химическим аналогом алюминия, плотные корреляции ($r > 0.7$) для него отсутствуют. То же самое отмечается для урана. Для циркония и гафния — чрезвычайно близких химических аналогов — имеется очень тесная положительная корреляция ($r = 0.96$). Титан взаимосвязан с минерализацией ($r = 0.72$), основными петрогенными элементами — калием, кальцием, кремнием, минеральным фосфором, а также с бикарбонатами и стронцием ($r = 0.77—0.87$), что подтверждает его преимущественное поступление в воды из горных пород.

Иттрий и редкоземельные элементы. Иттрий и редкоземельные элементы характеризуются близкими и закономерно различающимися химическими свойствами. Согласно данным табл. 5, содержание иттрия в водах о. Матуа примерно соответствует таковому в мировом речном стоке, тогда как концентрации редкоземельных элементов в реках мира существенно выше. Максимальное превышение наблюдается для легких представителей этой группы: лантана, церия, празеодима и неодима (соответственно в 23, 40, 22 и 19 раз), тогда как с увеличением атомного веса указанное различие заметно снижается, составляя 12—14 раз для самария—тербия и ~6 раз для иттербия и лютеция. Для объяснения отмеченной закономерности необходимы более детальные исследования.

Содержание иттрия коррелирует с концентрациями редкоземельных элементов ($r = 0.82—0.97$), циркония ($r = 0.88$) и гафния ($r = 0.85$). Также плотно с цирконием и гафнием коррелируют концентрации всех редкоземельных элементов: $r_{\text{REE-Zr}} = 0.93—0.99$, $r_{\text{REE-Hf}} = 0.82—0.97$. Значения коэффициента корреляции между разными редкоземельными элементами находятся в пределах 0.87—0.99.

Факторы формирования химического состава вод. Поскольку на о. Матуа хозяйственная деятельность не ведется, источниками растворимых форм химических элементов в водных объектах могут быть 1) циклические морские соли, поступающие через атмосферу, 2) растворимые продукты выветривания горных пород, 3) вулканические

Таблица 4. Концентрации растворенных форм микроэлементов-гидролизатов в водных объектах о. Матуа

№ точки	Al	Ga	Ti	Zr	Hf	U
	мкг/л	нг/л	мкг/л	нг/л		
I. Атмосферные осадки (снег)						
16	10.7	9.7	2.8	16.5	3.4	2.0
II. Ручьи из снежников в вулканической пустыне						
22	18.7	4.7	0.9	5.3	1.5	0.9
17	40.9	13.8	3.1	16.0	3.3	2.0
СА для зон I и II	23.4	9.4	2.3	12.6	2.7	1.6
СГ для зон I и II	20.2	8.6	2.0	11.2	2.6	1.5
III. Зона разгрузки подземных вод под мысом Ключ						
27	97.8	9.4	13.0	61.8	10.3	3.2
IV. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте древних лавовых потоков и морской террасы 20 м						
29	12.4	12.6	8.3	23.6	3.9	4.1
V. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте морских террас 15 и 10 м, водотоки						
9	1.9	1.0	15.1	2.4	0.5	5.4
13	11.5	6.5	6.4	18.9	4.7	2.6
5	5.3	5.8	10.6	6.3	0.8	1.2
5а	5.6	6.4	11.1	6.6	0.8	1.4
11	9.9	5.2	8.8	5.4	1.8	0.9
11а	9.5	5.9	9.6	5.6	2.1	1.1
6	7.0	1.6	6.3	11.5	2.6	0.8
8	9.9	6.1	6.9	11.4	3.0	1.7
8а	11.5	6.4	7.5	10.9	2.8	1.5
4	4.6	2.8	8.9	2.5	0.7	0.4
10	30.2	4.8	7.3	11.0	4.1	1.6
14	9.2	12.6	6.4	7.0	2.5	1.9
СА для зоны V	9.7	5.4	8.7	8.3	2.2	1.7
СГ для зоны V	7.9	4.5	8.4	7.1	1.8	1.4
V'. Там же, озерки						
7	10.4	6.7	6.4	9.7	3.0	1.7
7а	12.3	7.4	7.2	9.8	2.6	2.0
3	9.1	5.7	8.4	7.3	1.2	4.6
3а	10.0	6.4	9.5	7.0	1.5	4.5
21	20.5	6.7	1.5	12.3	3.4	1.8
СА для зоны V' без т. 21	10.5	6.6	7.9	8.5	2.1	3.2
СГ для зоны V' без т. 21	10.4	6.5	7.8	8.3	1.9	2.9
VI. Зона разгрузки подземных вод в бухту Двойную под часовой на контакте морских террас 40 и 2 м						
18	6.9	5.0	16.3	4.5	1.3	2.4
12	9.8	4.2	15.3	9.1	2.0	3.2
12а	7.3	5.0	15.7	7.0	1.6	2.9
19	5.5	3.2	14.1	2.6	0.6	3.5
19а	14.8	4.7	14.2	3.1	1.2	3.8
СА для зоны VI	8.9	4.4	15.1	5.3	1.3	3.2
СГ для зоны VI	8.3	4.4	15.1	4.7	1.2	3.1
VII. Озерки среди береговых валов в бухте Южной						
15	62.6	7.2	4.4	13.9	4.1	3.2
20	88.2	16.5	11.8	21.3	5.0	3.4
СА для зоны VII	75.4	11.9	8.1	17.6	4.6	3.3
СГ для зоны VII	74.3	10.9	7.2	17.2	4.5	3.3
О. Топорковый						
28	126	7.9	9.2	85.5	13.5	6.0
Средние значения						
СА*	18.5	6.4	10.0	11.2	2.6	2.5
СГ*	11.3	5.5	9.4	8.2	2.0	2.1
Реки мира**	32	30	0.489	39	5.9	372

* – За исключением т. 16, 22, 17, 21 и 28; ** – (Gaillardet et al., 2004).

Таблица 5. Концентрации растворенных форм иттрия и редкоземельных элементов в водных объектах о. Матуа, нг/л

№ точки	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
I. Атмосферные осадки (снег)															
16	12.5	11.3	23.6	3.5	15.1	3.9	1.6	4.5	0.8	5.1	1.1	3.8	0.6	3.6	0.4
II. Ручьи из снежников в вулканической пустыне															
22	7.3	3.3	8.6	1.0	5.9	2.3	0.5	2.1	0.1	1.9	0.4	1.3	0.1	1.1	0.1
17	17.8	9.8	23.8	3.7	15.1	4.3	1.3	3.2	0.6	4.7	0.8	2.4	0.4	3.8	0.4
СА для зон I и II	12.5	8.1	18.7	2.7	12.0	3.5	1.1	3.3	0.5	3.9	0.8	2.5	0.4	2.8	0.3
СГ для зон I и II	11.8	7.1	16.9	2.3	11.0	3.4	1.0	3.1	0.4	3.6	0.7	2.3	0.3	2.5	0.3
III. Зона разгрузки подземных вод под мысом Клюв															
27	171	42.0	96.4	18.6	103	31.9	6.4	29.5	4.0	27.1	5.7	17.5	2.6	19.0	2.4
IV. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте древних лавовых потоков и морской террасы 20 м															
29	104	17.7	27.7	7.0	36.5	9.4	2.3	10.4	1.7	10.5	2.7	9.1	1.3	9.4	1.4
V. Зона разгрузки подземных вод в бухту Айну на контакте морских террас 15 и 10 м, водотоки															
9	8.8	1.5	2.2	0.5	1.4	1.2	0.4	1.2	0.1	1.0	0.1	1.2	0.2	0.6	0.1
13	22.4	11.4	13.9	4.1	21.4	4.8	1.2	5.8	1.1	6.3	1.5	5.3	0.6	4.7	1.0
5	12.5	3.7	2.6	1.1	4.9	2.9	0.8	1.8	0.2	2.4	0.5	2.3	0.2	2.0	0.2
5a	12.3	3.9	3.2	0.8	4.1	2.9	0.7	1.7	0.2	2.0	0.5	2.2	0.3	2.1	0.2
11	8.9	2.7	3.7	1.0	4.4	1.4	0.5	1.4	0.4	1.5	0.4	1.2	0.2	1.1	0.2
11a	9.0	3.0	3.3	0.8	3.8	1.3	0.6	1.6	0.4	1.7	0.4	1.2	0.2	1.2	0.2
6	52.8	8.9	6.9	2.8	16.1	4.6	1.1	3.5	0.6	5.1	1.4	5.3	0.7	5.2	0.7
8	47.1	6.9	5.6	2.7	10.1	3.5	0.8	4.5	0.6	4.5	1.0	3.4	0.4	5.2	0.5
8a	46.5	6.5	5.2	2.8	10.4	3.0	1.0	4.9	0.6	4.2	0.9	3.7	0.4	5.1	0.5
4	6.9	1.9	4.6	0.9	2.2	1.6	0.3	0.9	0.1	0.7	0.3	1.0	0.1	1.7	0.2
10	54.7	9.4	10.4	3.7	19.1	5.3	1.2	4.6	1.1	7.3	1.5	4.2	0.7	5.4	0.9
14	10.8	4.5	6.0	0.8	6.7	1.4	0.5	2.5	0.3	1.9	0.4	2.0	0.2	1.7	0.3
СА для зоны V	24.4	5.4	5.6	1.8	8.7	2.8	0.8	2.9	0.5	3.2	0.7	2.8	0.4	3.0	0.4
СГ для зоны V	18.0	4.5	4.9	1.4	6.4	2.5	0.7	2.4	0.4	2.5	0.6	2.3	0.3	2.4	0.3
V'. Там же, озёрки															
7	41.8	6.6	5.8	2.4	12.8	3.7	1.0	4.1	0.7	3.7	1.1	3.9	0.5	4.2	0.5
7a	50.7	6.9	6.1	3.0	13.8	4.0	1.3	4.7	0.8	3.8	1.0	4.4	0.5	4.1	0.5
3	11.6	4.2	5.5	1.6	5.6	1.7	0.8	2.4	0.2	2.4	0.4	1.7	0.2	2.5	0.2
3a	11.2	4.5	9.3	1.7	5.4	1.8	1.0	2.7	0.2	2.6	0.4	1.7	0.2	2.0	0.2
21	16.2	8.9	21.1	2.8	12.6	3.5	1.1	5.1	0.7	4.0	0.9	2.3	0.5	3.0	0.4
СА для зоны V' без т. 21	28.8	5.6	6.7	2.2	9.4	2.8	1.0	3.5	0.5	3.1	0.7	2.9	0.4	3.2	0.4
СГ для зоны V' без т. 21	22.9	5.4	6.5	2.1	8.5	2.6	1.0	3.3	0.4	3.1	0.6	2.7	0.3	3.0	0.3
VI. Зона разгрузки подземных вод в бухту Двойную под часовой на контакте морских террас 40 и 2 м															
18	9.5	2.7	3.4	1.0	2.8	2.0	0.3	1.0	0.2	1.1	0.4	1.2	0.1	1.1	0.3
12	17.9	4.5	6.1	1.5	9.2	3.0	0.8	3.3	0.4	4.3	0.5	2.5	0.3	2.1	0.4
12a	21.6	3.9	6.4	1.6	8.1	2.5	0.7	2.9	0.3	3.1	0.5	2.0	0.3	2.2	0.3
19	6.5	1.3	0.8	0.5	1.0	1.6	0.4	1.1	0.2	1.0	0.3	0.6	0.1	0.9	0.1
19a	10.2	2.9	4.0	0.9	4.0	0.9	0.6	1.5	0.2	1.3	0.2	1.0	0.3	1.5	0.2
СА для зоны VI	13.1	3.1	4.1	1.1	5.0	2.0	0.6	2.0	0.3	2.2	0.4	1.5	0.2	1.6	0.3
СГ для зоны VI	11.9	2.8	3.4	1.0	3.8	1.8	0.5	1.7	0.2	1.8	0.4	1.3	0.2	1.5	0.2
VII. Озёрки среди береговых валов в бухте Южной															
15	29.6	10.5	25.6	4.4	17.9	4.6	1.1	5.6	0.7	4.2	1.2	3.9	0.7	3.5	0.4
20	33.1	10.9	30.1	4.4	21.7	5.6	1.9	5.2	1.3	6.7	1.4	3.5	0.5	4.4	0.5
СА для зоны VII	31.4	10.7	27.9	4.4	19.8	5.1	1.5	5.4	1.0	5.5	1.3	3.7	0.6	4.0	0.5
СГ для зоны VII	31.3	10.7	27.8	4.4	19.7	5.1	1.4	5.4	1.0	5.3	1.3	3.7	0.6	3.9	0.4
O. Топорковый															
28	175	49.6	134	23.5	118	33.1	7.2	31.7	4.1	30.9	6.3	19.7	2.6	20.4	2.7
Средние значения															
СА*	32.5	7.3	11.8	2.8	13.9	4.3	1.1	4.4	0.7	4.4	1.0	3.4	0.5	3.7	0.5
СГ*	21.1	5.2	6.6	1.8	7.9	2.9	0.8	3.0	0.4	3.0	0.7	2.5	0.3	2.7	0.4
Реки мира**	40	120	262	40	152	36	9.8	40	5.5	30	7.1	20	3.3	17	2.4
Реки мира/СА	1.2	16.4	22.2	14.3	10.9	8.4	8.9	9.1	7.9	6.8	7.1	5.9	6.6	4.6	4.8
Реки мира/СГ	1.9	23.1	39.7	22.2	19.2	12.4	12.3	13.3	13.8	10.0	10.1	8.0	11.0	6.3	6.0

* – За исключением т. 16, 22, 17, 21 и 28; ** – (Gaillardet et al., 2004).

эксгаляции. Если допустить, что для элемента i вклад вулканических эксгаляций существенно меньше его поступления с циклическими солями и в результате выветривания горных пород, то содержание этого элемента в водах будет определяться соотношением

$$[i]_{lw} = x[i]_a + y[i]_{lw}, \quad (2)$$

где x и y — массовые доли атмосферных выпадений и продуктов выветривания в водах, $x + y = 1$; $[i]_a$ и $[i]_{lw}$ — концентрации элемента i в атмосферных выпадениях (циклических морских солях) и растворимых продуктах выветривания.

В качестве элемента-индикатора циклических морских солей обычно используют хлор (Петренчук, 1979). В этом случае вклад циклических солей в содержание i в водах (x) должен быть пропорционален наблюдаемым концентрациям хлоридов:

$$x[i]_a = k_1[Cl^-]_{lw}, \quad (3)$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности. Лучшим индикатором растворимых продуктов выветривания горных пород, по-видимому, является содержание бикарбонат-ионов, которые поступают в водную среду в результате гипергенной трансформации первичных силикатов, например, по реакции (1). Допустив, что количество элемента i , мобилизованного из горных пород при выветривании, пропорционально концентрации бикарбонатов

$$y[i]_{lw} = k_2[HCO_3^-]_{lw}, \quad (4)$$

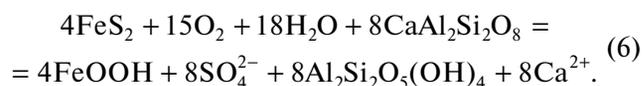
из (2)–(4) получим

$$\frac{[i]_{lw}}{[Cl^-]_{lw}} = k_1 + k_2 \frac{[HCO_3^-]_{lw}}{[Cl^-]_{lw}}, \quad (5)$$

причем коэффициент k_1 равен отношению $[i]/[Cl^-]$ в циклических морских солях, которое в той или иной мере может отличаться от такового отношения в морской воде благодаря химическому фракционированию в процессе схлопывания воздушных пузырьков и образования морских аэрозолей (Савенко, 1990). Для растворенных компонентов с концентрацией, превышающей n мг/л, фракционирование, по-видимому, не столь велико, как для микроэлементов, содержащихся на уровне мкг/л и ниже (Савенко, 1988, 1994). Поэтому для макрокомпонентов приближенное соответствие k_1 отношению $[i]/[Cl^-]$ в морской воде указывает на ведущую роль циклических солей. Для натрия — основного катиона циклических солей — $k_1 = 0.62$, что всего лишь на 10% отличается от отношения $[Na^+]/[Cl^-] = 0.56$ в морской воде. Для других элементов расхождение заметно больше, чем для натрия.

При выводе уравнения (5) допускалось, что в речных (подземных) водах о. Матуа сохраняются все поступившие из атмосферы циклические морские соли и все поступившие из горных пород водосбора растворимые продукты выветривания. Однако это будет так только в том случае, если ничто не препятствует накоплению элемента i в водной среде. Для элементов, образующих труднорастворимые соединения, накопление растворенных форм может происходить только до тех пор, пока не будет достигнута концентрация насыщения и, если последняя мала по сравнению с потенциально возможным поступлением из горных пород, то значимой положительной корреляции между $[i]_{lw}/[Cl^-]_{lw}$ и $[HCO_3^-]_{lw}/[Cl^-]_{lw}$ не возникнет. Указанная корреляционная связь будет отсутствовать и тогда, когда содержание элемента i контролируется процессами сорбции–десорбции, протекающими во всем диапазоне его концентраций, особенно в области самых низких. К элементам, в водной миграции которых сорбционные процессы имеют определяющее значение, относятся цезий, барий, железо(III), кобальт, алюминий, галлий, иттрий, редкоземельные элементы, цирконий и гафний.

В поверхностных и подземных водах о. Матуа соотношение (5) характеризуется высокими положительными коэффициентами корреляции для элементов, которые, как правило, поступают в водную среду из горных пород в результате выветривания: кальция ($r = 0.93$), стронция ($r = 0.91$), кремния ($r = 0.84$), магния ($r = 0.80$) и титана ($r = 0.80$). Исключение составляют сульфаты ($r = 0.72$), образующиеся в значительных количествах при окислении восстановленных форм серы вулканических эксгаляций (Меняйлов и др., 1980). Вместе с тем в вулканических породах присутствует сульфидная сера, и образование сульфатов, возможно, связано с ее окислением при выветривании:



Можно предположить, что корреляционная связь (5) для ионов SO_4^{2-} обусловлена параллельно протекающими реакциями (1) и (6).

Несомненно, что для вод о. Матуа — наиболее активного вулканического острова Курильской дуги — вулканические эксгаляции служат важным источником многих химических элементов. Хотя имеющейся информации недостаточно для количественного решения этого вопроса, данные о выносе химических элементов из магмы в составе летучей фазы (Меняйлов и др., 1980), по-видимому, можно использовать в качестве приближенной характеристики вклада вулканических эксгаляций (табл. 6). Для магния, кальция и титана — основных петрогенных элементов со значитель-

Таблица 6. Доли химических элементов, вынесенных из магмы в составе вулканических эксгалаций, % от содержания в магме (Меняйлов и др., 1980)

Элемент	Вынесено, %	Элемент	Вынесено, %
Na	0.05	Cu	0.16
K	0.14	Zn	2.1
Mg	0.0007	Cd	12
Ca	0.0006	Hg	9
Li	0.1	Ag	0.4
Rb	0.3	Au	9.6
Cs	26	Sn	0.4
B	5.7	Sb	46
P	0.01	Pb	3
As	4	Pd	12
Ti	0.0015	Sc	0.0007
Cr	0.02	Ga	0.003
Mn	0.0025	р.з.э.	0.0003–0.2
Fe	0.0018	Hf	0.4
Co	0.0045	Th	0.006

ным содержанием в породах — вынос в составе эксгалаций составляет всего 0.0006–0.0015% их содержания в магме, что объясняет ведущую роль процессов выветривания в поступлении этих элементов в воды острова. Большая группа элементов, концентрации которых определялись в настоящей работе (Li, K, Rb, As, Cu, Zn, Pb, Hf), имеет величину выноса в составе вулканических эксгалаций порядка 0.1–*n*% содержания в магме. Еще выше соответствующие значения для кадмия, цезия и сурьмы: 12, 26 и 46%. Для всех этих элементов зависимости (5) обладают низкими коэффициентами корреляции, что может быть косвенным подтверждением существенного вклада третьего, неучтенного источника их поступления в воды — вулканических эксгалаций.

ВЫВОДЫ

На современном этапе в формировании химического состава поверхностных и подземных вод о. Матуа принимают участие три основных источника растворимых форм химических элементов: поступающие через атмосферу циклические морские соли, продукты выветривания вулканических горных пород и вулканические эксгалации. Биологические процессы имеют крайне ограниченное значение.

По преобладающему источнику определявшиеся химические элементы могут быть предварительно разделены на три группы: 1) элементы, поступающие с циклическими морскими солями (Na, Cl); 2) элементы, поступающие из горных пород (K, Mg, Ca, Sr, Ba, C_{неорг}, Si, Ge, P, Ti, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Y, р.з.э., Zr, Hf, U); 3) элементы, дополнительно поступающие в значимых количествах в составе вулканических эксгалаций (Li, Rb, Cs, B, V, As, Mo, Cu, Zn, Cd, Sb, Tl, Pb). Для сульфатов важную роль играют все три указанных источника.

Работа выполнена при поддержке РГО (грант 02/2017-Р).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дегтерев А.В. (2011) Петрохимические особенности продуктов современных извержений вулкана Пик Сарычева, остров Матуа (Курилы). *Вестник ДВО РАН* (6), 94–99.
- Дегтерев А.В., Рыбин А.В., Разжигаяева Н.Г. (2011) Исторические извержения вулкана Пик Сарычева (о. Матуа, Курильские острова). *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле* (1), 102–119.
- Иванов А.Н. (2017) Остров Матуа: активный вулкан и военная база. *Природа* (2), 18–26.
- Кулматов Р.А., Савенко В.С., Далонов Н. (1991) О химическом составе атмосферных осадков фоновых районов аридной зоны СССР. *Геохимия* (10), 1501–1509.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. (1980) *Геохимические особенности эксгалаций Большого Толбачинского извержения*. М.: Наука, 235 с.
- Петренчук О.П. (1979) *Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля*. Л.: Гидрометеиздат, 264 с.
- Савенко В.С. (1988) Средний элементарный химический состав океанского аэрозоля. *ДАН СССР* 299(2), 465–468.
- Савенко В.С. (1990) *Химия водного поверхностного микрослоя*. Л.: Гидрометеиздат, 184 с.
- Савенко В.С. (1991) Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы. *Итоги науки и техники. Сер. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов* 31, 212 с.
- Савенко В.С. (1994) Факторы, определяющие распространённость химических элементов в океанском аэрозоле. *ДАН* 339(5), 670–674.
- Савенко В.С., Савенко А.В. (2007) *Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле*. М.: ГЕОС, 248 с.
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B. (2004) Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry* 5, 225–272.
- Meybeck M. (2004) Global occurrence of major elements in rivers. *Treatise on Geochemistry* 5, 207–223.