

УДК 551.21/23

УЛЬТРАКИСЛЫЕ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫЕ ВОДЫ ВУЛКАНА БАРАНСКОГО (о. ИТУРУП, КУРИЛЬСКИЕ О-ВА). СОСТАВ И ВЫНОС МАГМАТИЧЕСКИХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

© 2022 г. Е. Г. Калачева^а *, Ю. А. Таран^а, Т. А. Котенко^а, Е. В. Волошина^а, Д. М. Эрдниева^а

^аИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: keg@kscnet.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Получены новые данные о химическом составе (включая микроэлементы) и расходе ультракислых кипящих источников “Голубые озера”, разгружающихся на юго-западном склоне вулкана Баранского (о. Итуруп). Показано, что катионный состав соответствует растворению 1 г вмещающих пород в 1 л воды. На основании выполненных гидрологических и гидрохимических измерений по руслам основных водотоков, дренирующих сольфатарные поля и источники вулкана Баранского (руч. Кипящий и р. Серная), определен общий гидротермальный сток магматических летучих Cl и S (в виде SO₄) и оценена химическая эрозия постройки вулкана. Общий измеренный гидротермальный вынос Cl и SO₄ в Тихий океан достигает 14 т/сут и 41 т/сут соответственно. Смешанная химическая эрозия вулканических отложений бассейна р. Серная составляет около 150 т/км²/год. Вклад руч. Кипящий в вынос растворенных породообразующих компонентов превышает 30% от общего стока, осуществляемого р. Серная в Тихий океан.

Ключевые слова: ультракислые термальные воды, вулкан, химический состав, микроэлементы, летучие, химическая эрозия

DOI: 10.31857/S0203030622050054

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее специфических типов термальных вод, разгружающихся на склонах активных вулканов, являются ультракислые (pH < 3) SO₄–Cl (Cl–SO₄) вулканические воды (далее ASC (Acid Sulfate–Chloride) – воды, по [Taran, Kalacheva, 2020]). Они встречаются, преимущественно, вблизи от эруптивных центров, где сосредоточена разгрузка магматических летучих компонентов на поверхности (кратеры, экструзивные купола и др.). Основной механизм формирования ASC-вод сводится к конденсации вулканических паров в близповерхностных условиях и/или растворению “кислых” магматических летучих (SO₄, Cl, HF) в аэрированных подземных водах с образованием смеси кислот [White, 1957; Ellis, Mahon, 1977; Gigenbach, 1997 и др.]. Согласно терминологии, предложенной в 1950-х гг. В.В. Ивановым [1960], подобные воды называются “фумарольные термы глубинного формирования”. Большинство ASC-вод обнаружены и описаны в Японии [Kimbara, Sakaguchi, 1989; Sasaki, 2018] и на Курильских островах [Мархинин, Стратула, 1977; Жар-

ков, 2014; Калачева и др., 2021; Kalacheva et al., 2015, 2016 и др.]. Встречаются также в Индонезии на вулканах Сирунг, Папандаян, Кава Иджен [Caudron et al., 2018; Mazot et al., 2008; Delmelle, Bernard, 2000]. В Латинской Америке известны проявления на вулканах Невадо-дель-Руис (Колумбия), Поас (Коста-Рика), Копауэ (Аргентина) и др. [Sturchio, Williams, 1990; Rowe et al., 1995; Agosto, Varekamp, 2016]. Наиболее полный обзор по ультракислым вулканическим водам мира сделан в работе [Taran, Kalacheva, 2020]. Большинство ASC-вод имеют температуру при выходе на поверхность менее 95°C. Известны только две группы кипящих ультракислых источников: “Обуки-Тамагава” (98°C, pH 1.1–1.3, Cl–SO₄-тип) с расходом 150 л/с, находящийся в старом эксплозивном кратере вулкана Акита-Якеяма (о. Хонсю, Япония) [Ueda et al., 2021] и объект нашего исследования – источники “Голубые озера”, расположенные на южном склоне вулкана Баранского на о. Итуруп (Россия).

ASC-воды, разгружающиеся на склонах действующих вулканов, наряду с кратерными ультракислыми озерами, отражают состояние ак-

тивности вулкана-хозяина. Как показано в ряде случаев, индикаторами активности могут служить отношение SO_4/Cl и изотопный состав серы растворенного сульфата [Taran, Kalacheva, 2020]. Так, увеличение отношения SO_4/Cl наблюдалось в источниках вулкана Копаяэ одновременно с извержением 2000 г. [Varekamp et al., 2009], что связывалось с внедрением новой магмы в систему с дегазацией глубинного флюида во время подъема. Увеличение концентраций сульфат- и хлор-ионов, наряду с другими факторами, зафиксированное в 2018 г. в кратерном озере вулкана Малый Семячик, свидетельствовало о наступлении нового периода его активизации после длительного периода покоя, выраженного в увеличении поступления магматических летучих (в первую очередь HCl и SO_2) в гидротермальную систему вулкана [Taran et al., 2021]. Вместе с тем, на примере кипящих источников Обуки, геохимический мониторинг которых осуществляется уже 70 лет, показано, что отклик гидротермальной системы может произойти не только до или в период повышенной активности вулкана, но и спустя много лет после окончания события [Ueda et al., 2021].

Режимные наблюдения за ASC-водами, разгружающимися на склонах активных вулканов Курильской островной дуги, практически не проводятся. Существует только достаточно разрозненный ряд данных по Верхне-Юрьевским источникам, связанных с деятельностью вулкана Эбеко (о. Парамушир) [Мархинин, Стратула, 1977; Никитина, 1978; Фазлуллин, 1999; Kalacheva et al., 2016 и др.]. До настоящего времени нет публикаций, посвященных уникальным источникам “Голубые озера” вулкана Баранского, о. Итуруп. Небольшой набор существующих статей [Знаменский, Никитина, 1985; Знаменский и др., 1986; Таран и др., 1995; Bragin et al., 2015, 2019] рассматривают данные источники вкуче с другими типами термальных вод, встречающимися на склонах и у подножия вулкана.

Данная работа имеет две основные цели.

1) Дать “точку отсчета” для последующего мониторинга состава ультракислых вод долины руч. Кипящий в целях слежения за активностью вулкана Баранского. Для этого мы представляем характеристику общего химического состава, включающую обзор предыдущих данных, начиная с 1971 г., а также данные по широкому кругу микрокомпонентов, включая редкоземельные элементы, проводим геохимическое моделирование для оценки глубинных температур.

2) Оценить гидротермальный вынос магматических летучих (Cl и S (как SO_4)), осуществляемый ASC-водами вулкана Баранского и сделать предварительные расчеты химической эрозии вулканогенных пород, слагающих водосборную площадь р. Серная. В основу оценок легли полу-

ченные в ходе полевых работ 2021 г. данные по расходам и химическому составу основных дренарующих водотоков.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВУЛКАНА БАРАНСКОГО, ЕГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Итуруп – самый крупный остров Курильской гряды, состоящий из нескольких вулканических хребтов, соединенных низкими перешейками. Всего на острове насчитывается ~50 вулканов, из них 31 сформировались в голоцене, а 8 являются в настоящее время действующими [Горшков, 1967]. Вулкан Баранского, расположенный в центральной части острова на Тихоокеанском побережье, входит в число действующих. Его постройка представляет собой изолированный, сильно усеченный конус высотой 1232 м. Вулкан возник в позднем плейстоцене в кальдере Кипящая, одной из основных вулканотектонических структур хребта Грозный [Злобин, Знаменский, 1991]. В основании кальдеры лежат вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы плиоцен-нижнечетвертичного возраста частично перекрытые средне-верхнечетвертичными до современных вулканогенными образованиями [Рычагов и др., 2002]. На первом этапе развития вулкан Баранского характеризовался эксплозивно-эффузивной деятельностью, а позднеголоценовые извержения носили эксплозивный характер с образованием воронок взрыва разных размеров. Последнее зафиксированное извержение подобного типа произошло в 1951 г. [Горшков, 1967]. В настоящее время наблюдается сольфатарная деятельность в виде низкотемпературных (около 100°C) парогазовых выходов, расположенных в юго-западном кратере и на вершине вулканического конуса [Таран и др., 1995].

На склонах и у подножия вулкана Баранского расположено несколько термальных полей и отдельных групп источников, схема расположения которых впервые была представлена в работе [Знаменский, Никитина, 1985]. Основная разгрузка термальных флюидов осуществляется на двух участках: Старозаводское сольфатарное поле и долина руч. Кипящий (рис. 1). Химический и изотопный составы различных типов вод, разгружающихся в пределах термальных полей, рассматривались в работах [Знаменский, Никитина, 1985; Таран и др., 1995]; детальная геохимия, включая содержание редкоземельных элементов, представлены в работах [Bragin et al., 2015, 2019].

На основании комплексного геохимического исследования горячих источников и паровых струй [Таран и др., 1995] показано, что к юго-западной части вулкана Баранского приурочены две высокотемпературные гидротермальные системы: а) субнейтральная водно-доминирующая

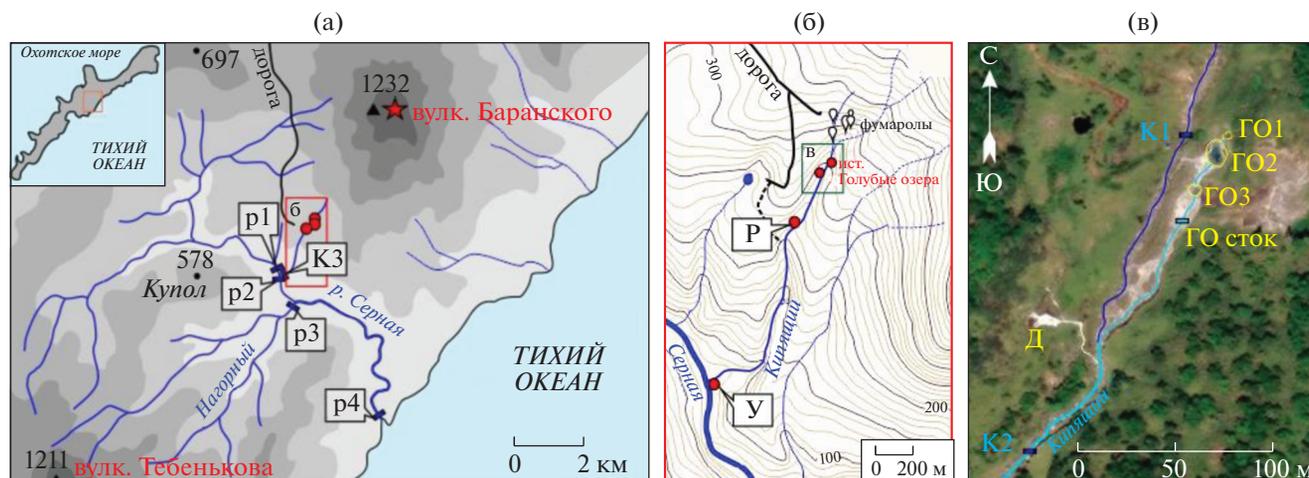


Рис. 1. Местоположение вулкана Баранского, р. Серная на о. Итуруп (а) и расположение источников с точками отбора водных проб (б, в).

шая с двухфазной зоной под основным очагом разгрузки, проявляющаяся на поверхности в виде разбавленных грунтовыми водами нейтральных теплых источников $\text{SO}_4\text{—Cl}$ состава, паровых струй и водных, водно-грязевых котлов; б) близ-поверхностная ультракислая, формирующаяся непосредственно в постройке вулкана за счет взаимодействия магматических газов с метеорными водами. На поверхности эта система представлена фумаролами юго-западного кратера, парогазовыми струями и горячими (кипящими) высокодебитными сульфатно-хлоридными источниками с $\text{pH} < 2$ (“Голубые озера”), расположенными в долине руч. Кипящий.

По другой точке зрения, основанной на изучении данных бурения и геолого-структурной обстановки [Рычагов и др., 1993, 2002], предполагается существование единой высокотемпературной гидротермальной системы блокового строения, приуроченной к пересечению двух разновозрастных вулканотектонических структур с многочисленными поверхностными термопроявлениями, сосредоточенными в долине р. Серная.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ДОЛИНЫ РУЧ. КИПЯЩИЙ

В долине руч. Кипящий (левый приток р. Серная) на южном склоне вулкана (см. рис. 1) расположено несколько групп различных по химическому составу термопроявлений. В истоках ручья, в эрозионном амфитеатре находится сольфатарное поле с парогазовыми выходами и небольшими водно-грязевыми котлами с кислой ($\text{pH} > 3$) водой температурой до 95°C . Часть котлов находится непосредственно в русле ручья. По краям термальных площадок на возвышенных участках расположены низкотемпературные (до 100°C)

сольфатары с небольшими серными постройками. Ниже по течению, на левом берегу руч. Кипящий находится очаг разгрузки ASC-вод, являющийся основной целью данного исследования, представленный кипящими (температура на поверхности 96°C) источниками с минерализованной ($M = 8$ г/л) ультракислой ($\text{pH} = 1.2$) водой. Всего (по состоянию на июль 2021 г.) здесь находятся три последовательно расположенные воронки, заполненные бирюзовой прозрачной водой с яркой каймой серных отложений по контуру (рис. 2а–2в). Вероятно, из-за цвета воды источники получили название “Голубые озера”. Размеры наиболее крупного источника (см. т. ГО2 на рис. 1в и рис. 2б) составляют 7×11 м, видимая глубина в центре воронки – более 4 м. Второй (см. т. ГО3 на рис. 1в и рис. 2в) – имеет округлую форму диаметром 4.5 м и глубиной в центральной части > 2 м. Средний размер третьего (см. т. ГО1 на рис. 1в и рис. 2а) составляет 1.5 м и видимая глубина в центральной части $\sim 0.5\text{--}0.6$ м. Формирование этого источника, вероятно, произошло совсем недавно, так как на фотографиях 2014 г. [Жарков, 2014] он не просматривается и в публикациях прошлых лет не упоминается. Со стенок и дна воронок постоянно пробурливают пузырьки пара, восходящие термальные потоки периодически образуют небольшие грифоны над зеркалом воды. Большую часть времени источники окутаны плотными клубами пара. Вода из верхней воронки перетекает в среднюю, затем в нижнюю, и оттуда горячим ручьем с расходом $65\text{--}70$ л/с (по состоянию на июль 2021 г.) соединяется с руч. Кипящий (см. рис. 2г). В третью воронку дополнительно поступает вода из небольшого пресного ручейка дебитом $1.5\text{--}2$ л/с, формирующегося из-под тающего снежника, расположенного на левом борту руч. Кипящий. Физико-химические

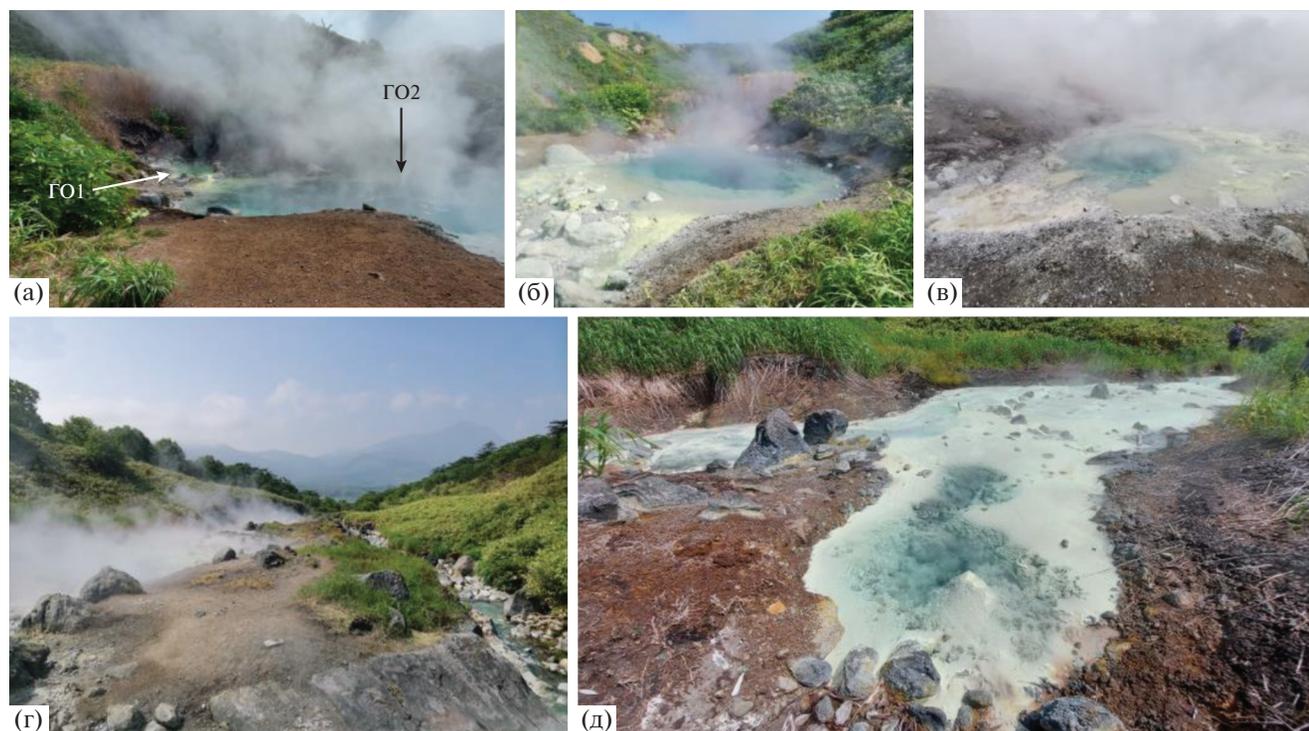


Рис. 2. Общий вид источников руч. Кипящий.

Голубые озера: а – воронки 1 и 2, б – воронка 2 (наиболее крупная), в – источник 3, г – сток с Голубых озер (слева), руч. Кипящий (справа), д – источник “Двуглавый”.

параметры верхнего источника (ГО1) несколько отличаются от основных. Для него характерно чуть более высокое значение рН (1.33), более низкая минерализация (6.5 г/л) и температура (85.7°C).

Ниже по течению на расстоянии 80 м от “Голубых озер” по правому берегу руч. Кипящий находится еще одна группа горячих ($T = 64.7^{\circ}\text{C}$) источников с рН = 2.95 и минерализацией 1.2 г/л. Разгрузка представлена двумя интенсивно газифицированными выходами, сток с которых формирует единый ручей (см. рис. 2д). Наиболее крупный выход представляет собой небольшое озерцо размерами $2 \times 4 \text{ м}^2$ глубиной до 0.5 м. Из центральной части поднимается поток термальной воды с крупными пузырьками газов. Дно водоема, а также сформированный термальными водами ручеек до впадения в руч. Кипящий, покрыты слоем аморфной серы светло-желтого цвета мощностью до 10 см (см. рис. 2д). Дебит ручейка составляет 3–3.5 л/с. За форму разгрузки, однотипность показателей и общий сток данная группа выходов объединена нами в один источник, получивший название “Двуглавый” (название дано по форме выходов, см. рис. 2д).

Теплые ($T = 30\text{--}32^{\circ}\text{C}$) ультракислые источники встречаются рядом с руслом руч. Кипящий и ниже основной разгрузки (см. рис. 1б). Один из них с минерализацией 2.0 г/л и рН = 2.11 обнаружен

нами у уреза воды в районе оборудованной туристической зоны (источник “Русловой” (см. т. Р на рис. 1б)). Еще одна группа из нескольких близко расположенных выходов, формирующих единый ручей, находится рядом с устьем, в месте впадения руч. Кипящий в р. Серная (источник “Устьевой” (см. т. У на рис. 1б)). Значения рН источников данной группы 1.72, минерализация составляет 3.3 г/л.

Сравнивая наши наблюдения с описаниями, встречающимися в публикациях и материалах фондовых отчетов, можно сделать вывод, что со времен первых посещений в 1947 г. в зоне разгрузки ультракислых вод произошли некоторые изменения. До нашего посещения в 2021 г. упоминаются только две крупные воронки, входящие в систему “Голубые озера”. Согласно Отчету¹, в конце 1940-х гг. у каждой из них был свой независимый сток с дебитами 6 л/с и 3 л/с соответственно. Температура воды в сформированных ручьях была 70°C . Это позволило авторам отчета предположить, что в самих озерцах она может приближаться к 100°C . Минерализация воды составляла 5.0 г/л. По состоянию на 1970–1990 гг. также отмечаются две воронки [Знаменский и др.,

¹ Бочкарев В.В., Власов Г.М., Массеров Н.И. Отчет по теме: “О работе Курильской серной экспедиции за 1947 г.”. Хабаровск, 1948. 398 с.

1986; Таран и др., 1995], но уже с общим стоком и дебитом 50–60 л/с. В работах [Bragin et al., 2015, 2019] описание источников не приводится. Вторая группа, объединенная нами в единый источник “Двуглавый”, встречается на схемах в работах [Знаменский, Никитина, 1985; Знаменский и др., 1986], но их характеристика не представлена, поэтому сравнительный анализ по ним сделать невозможно.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспедиционные работы были проведены в июле 2021 г. Они включали опробование термальных источников и поверхностных вод и гидрометрические работы (определение расходов) в руслах руч. Кипящий и р. Серная. В местах отбора проб проводилось измерение рН, температуры и удельной электропроводности (минерализации). Пробы воды на макрокомпонентный анализ отбирались в бутылки объемом 0.5 л, для определения микроэлементов пробы фильтровались в пробирки 50 мл. Учитывая низкий природный рН исследуемых вод, дополнительного подкисления проб не проводилось.

Анализ макрокомпонентов в водных пробах выполнялся авторами в Лаборатории постмагматических процессов ИВиС ДВО РАН. Определение концентраций Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} производилось на ионном хроматографе Metrohm 883. Содержание SiO_2 и бора определялось фотоколориметрическим методом, Al, Fe – методом атомной адсорбции. Определение микроэлементов методом ICP-MS (Agilent 7500 CE) выполнялось в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН, Владивосток.

Геохимическое моделирование проводилось с помощью программного пакета PHREEQC [Parkhurst, Appelo, 1999] с использованием термодинамической базы данных WATEQ4F [Ball, Nordstrom, 1991]. По результатам химических анализов, показанных в табл. 1, были рассчитаны индексы насыщения водных проб по отношению к различным вторичным минералам, характерным для низкотемпературного кислотного выщелачивания как при температуре отбора, так и в диапазоне температур до 300°C. Для графического отображения геохимических данных и интерпретации результатов использован программный пакет OriginPro 2022.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав термальных вод

Макрокомпоненты. Источники “Голубые озера” отличаются высокой температурой 86–96°C и

минерализацией 5.8–7.5 г/л (см. табл. 1). Концентрации основных анионов SO_4^{2-} и Cl^- достигают 4.6 г/л и 1.9 г/л соответственно. Содержание фтора – до 33 мг/л. В катионном составе источников преобладает Al^{3+} (до 171 мг/л) и Ca^{2+} (до 152 мг/л). Содержание Na^+ составляет 114 мг/л, Mg^{2+} – 39 мг/л. $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 47 мг/л. Отмечается повышенное значение бора (до 8.4 мг/л). Содержание SiO_2 очень высокое – до 420 мг/л. Вода источников “Русловой” и “Устьевой” с температурой 31–32°C менее минерализованная и характеризуется более высоким рН. Для источника “Двуглавый” характерны крайне низкие концентрации Al^{3+} и $\text{Fe}_{\text{общ}}$, преобладающим катионом является Na^+ (116 мг/л).

Как показано в работе [Taran, Kalacheva, 2020], многие ASC-воды имеют высокие концентрации фтора и низкие отношения Cl/F , что служит одним из показательных индикаторов непосредственного магматического вклада в их формирование. На диаграмме соотношения анионов – зона, в которую попадают такие воды, находится вблизи области составов вулканических газов (относительных концентраций HCl , $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и HF) и условно названа “магматические воды” (рис. 3). К ним относятся, например, Верхне-Юрьевские источники (см. рис. 3а), расположенные на северо-западном склоне вулкана Эбеко (о. Парамушир), со средним молярным отношением $\text{SO}_4/\text{Cl} = 1$ и концентрациями $\text{F}^- = 50\text{--}60$ мг/л (собственные неопубликованные данные 2020 г.). По нашим данным источники “Голубые озера”, “Русловой” и “Устьевой” также попадают в эту область, тогда как данные прошлых лет по “Голубым озерам”, полученные в работах [Знаменский и др., 1986; Таран и др., 1995; Bragin et al., 2019], демонстрируют большой разброс, обусловленный вариациями в концентрациях фтор-ионов. Учитывая тот факт, что молярное отношение SO_4/Cl в этих источниках во все годы опробования близко к единице (см. рис. 3б), можно предположить, что разброс в концентрациях фтор-ионов вызван погрешностями аналитических измерений. Наблюдаемый вытянутый тренд вдоль одной линии (см. рис. 3б), обусловленный изменениями в концентрациях SO_4^{2-} и Cl^- в разные периоды, указывает на различную степень разбавления кислых терм грунтовыми/поверхностными водами. Источник “Двуглавый” характеризуется низкими концентрациями фтор-ионов, но близкими к остальным источникам отношениями SO_4/Cl .

Таблица 1. Физико-химические параметры и химический состав (мг/л) термальных и речных вод вулкана Баранского

Шифр	Дата отбора	Место отбора	Т, оС	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	Al	Fe _{общ.}	B	M, г/л
Горячие источники																
ГО1	22.07.21	Голубые озера, ист. 1	85.7	1.33	26.1	1466	3539	93.5	35.2	121	32.7	352	131	36	6.49	5.84
ГО2	14.07.21	Голубые озера, ист. 2	96.1	1.23	31.4	1838	4654	112	44.6	147	38.2	417	165	47.3	8.43	7.50
ГО3	22.07.21	Голубые озера, ист. 3	96.3	1.23	32.0	1875	4615	114	43.6	152	39.3	421	170	47.3	6.78	7.52
ГО сток	22.07.21	Голубые озера, сток	90.4	1.24	33.0	1841	4610	113	43.4	152	39.3	377	171	48.6	6.88	7.44
Д	14.07.21	ист. Двуглавый	64.7	2.95	0.31	170	500	116	29.5	36.6	11.7	215	0.29	<0.1	1.82	1.08
Р	22.07.21	ист. Русловой	31.2	2.11	4.85	389	1015	99.9	26.7	47.5	14.7	191	76.6	15.06	2.14	1.88
У	19.07.21	ист. Устьевой	32.3	1.58	12.0	703	1916	65.7	23.7	82.2	20.2	225	78.4	30.4	2.96	3.16
Речные воды																
К1	22.07.21	руч. Кипящий, выше Голубых озер	24.9	3.31	н.о.	13.0	200	14.9	3.90	19.9	7.4	92.2	2.90	1.83	0.10	0.36
К2	14.07.21	руч. Кипящий, среднее течение	46.8	1.49	17.8	1084	2671	81.3	28.2	98.1	19.6	289	101	25.9	4.83	4.42
К3	14.07.21	руч. Кипящий, устье	29.8	1.55	17.5	1001	2492	78.6	27.0	92.8	23.0	287	93.4	26.5	4.59	4.14
р1	14.07.21	р. Серная, выше сли-яния с руч. Кипящий	16.7	7.03	н.о.	17.2	37.1	13.9	2.18	13.6	3.12	39.5	<0.04	<0.1	0.10	0.13
р2	14.07.21	р. Серная, ниже сли-яния с руч. Кипящий	19.9	2.55	1.51	95.8	240	19.0	4.21	20.0	4.89	59.0	7.68	2.20	0.43	0.45
р3		р. Нагорная	14.0	7.13	н.о.	11.72	42.4	12.3	1.84	12.8	2.38	28.2	<0/04	<0.1	<0.1	0.13
р4	20.07.21	р. Серная, устье	16.5	2.95	0.68	52.1	146	15.5	2.91	17.0	3.74	51.0	4.90	1.01	0.22	0.32

Примечание. н.о. — не обнаружено, М — минерализация.

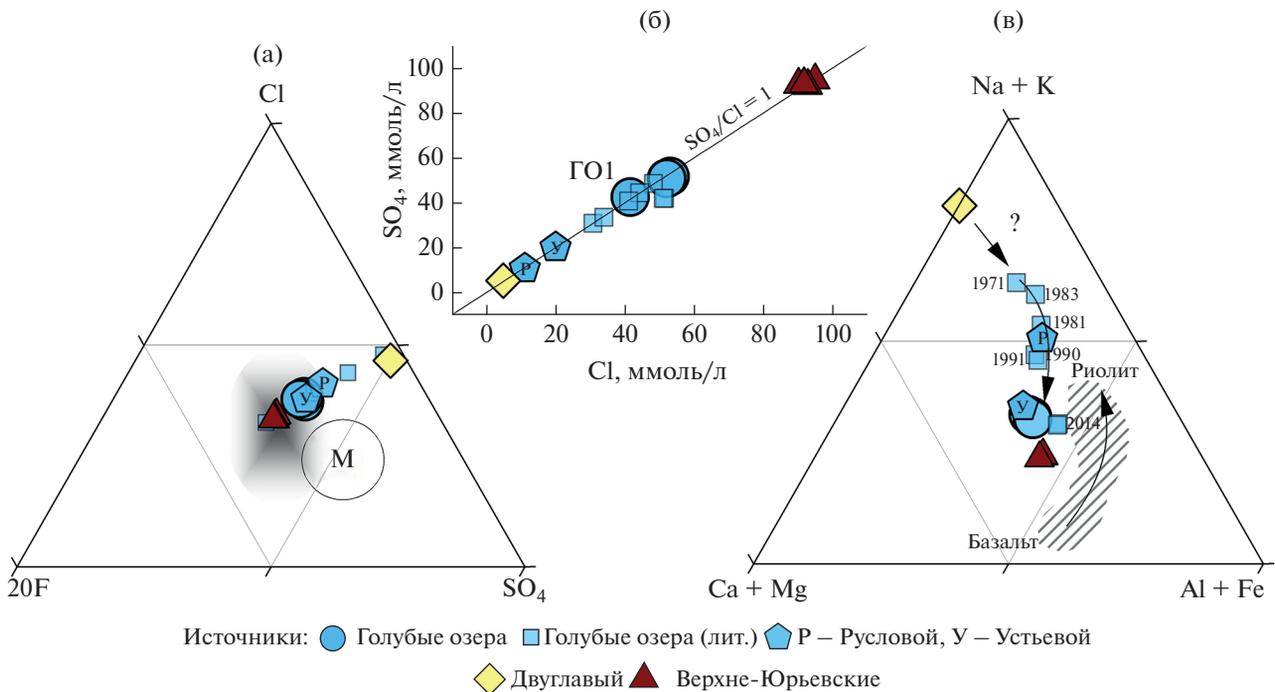


Рис. 3. Химический состав ASC-вод вулкана Баранского.

а – тройная диаграмма анионного состава, затененная область соответствует области распространения “магматических вод”, по [Taras, Kalacheva, 2020], М – область распространения высокотемпературных вулканических газов, по [Taras, Zelensky, 2014]; б – отношение SO_4/Cl , ГО1 – номер источника (см. табл. 1); в – тройная диаграмма катионного состава, заштрихованная область соответствует области распространения вмещающих пород, цифрами обозначены годы опробования источников.

На треугольной диаграмме относительных концентраций основных катионов (см. рис. 3в), помимо данных по исследуемым водам, дополнительно штриховкой показана область составов вулканических пород, которыми сложен вулкан Баранского [Рычагов и др., 1993]. Точки составов источников “Голубые озера” (июль 2021 г.) ложатся вблизи этой заштрихованной области, что указывает на изохимическое растворение вмещающих пород, преимущественно, кислых вулкаников. Отсутствие в водах источника “Двуглавый” алюминия и железа связано с относительно высоким значением pH. Концентрации этих элементов чувствительны к pH, и воды с $pH > 2.5$ резко обедняются этими компонентами.

Следует отметить, что со времен первых опробований в 1971 г. наблюдается хорошо выраженный тренд в изменении соотношения катионов в водах источников “Голубые озера” (см. рис. 3в). Точки, отражающие их катионный состав в начальный период, ложатся близко к составу источника “Двуглавый”, тогда как по состоянию на 2021 г. соотношение макрокатионов стало близко к породному. Возможно, это связано с изменениями гидрогеологических условий, вызванными поисковым бурением вокруг источников. В про-

бах 1970–1980-х гг. можно видеть более высокие содержания Na + K, чем в последующие годы, что может быть следствием добавления к ультракислым сульфатно-хлоридным водам более глубоких хлоридно-натриевых вод, вскрытых скважинами, пробуренными вблизи “Голубых озер” в те времена.

Соотношения между суммой концентраций анионов ($Cl + SO_4$) и содержаниями основных катионов (Al, Mg, Ca и Na) по результатам опробования источников “Голубые озера” и других ультракислых сульфатно-хлоридных источников долины руч. Кипящий показаны на рис. 4. Наблюдается достаточно сильная корреляция для всех катионов, за исключением натрия. Это может свидетельствовать о дополнительном его источнике поступления. Возможно, как уже отмечалось ранее, это могут быть более глубинные термальные воды, практически не содержащие алюминия и магния. Подтверждением этому может служить распределение точек, показанное на рис. 5, где приводятся бинарные диаграммы соотношений концентрации основных породообразующих элементов (Mg, Na, K, Ca, Fe, Al, Mn, Si, Ti) в источниках относительно средних их содержания в вмещающих породах (см. рис. 5а), а также

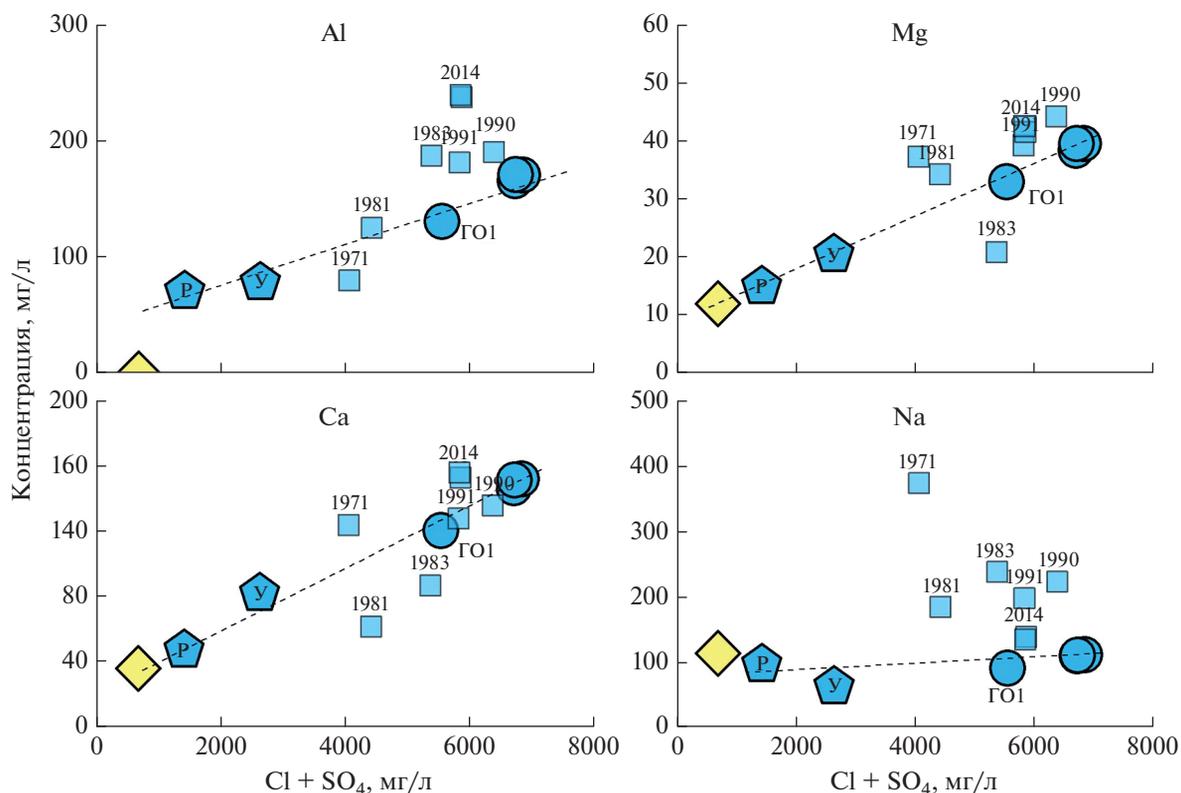


Рис. 4. Бинарные диаграммы соотношения основных компонентов в исследуемых водах. Символы и обозначения см. рис. 3.

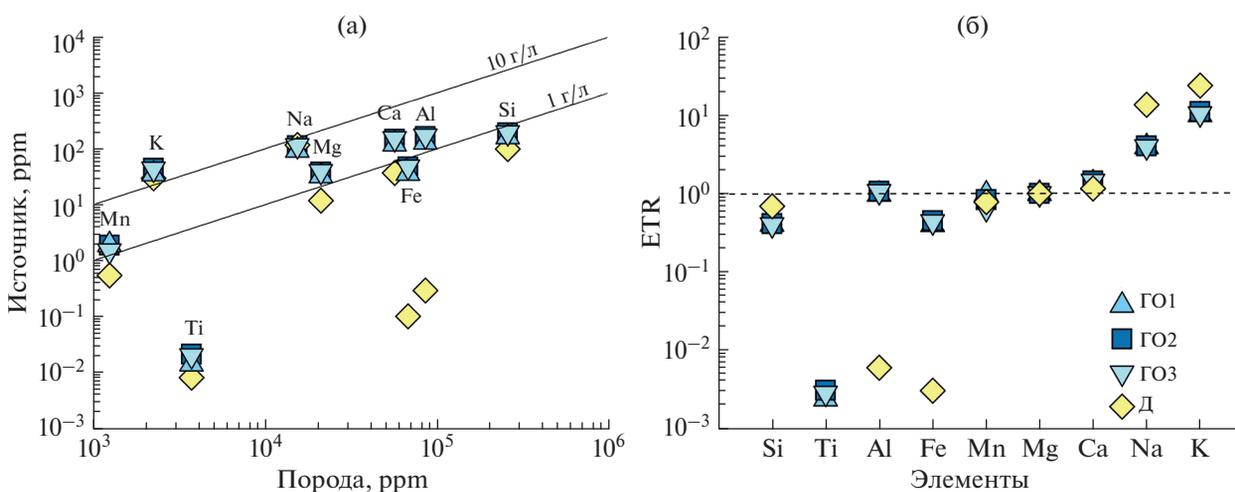


Рис. 5. Диаграмма отношений породообразующих элементов в координатах “концентрация в воде – концентрация в породе” в единицах ppm = мг/л = мг/кг. Показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде (а); коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) в ASC-водах (б).

рассчитанные коэффициенты переноса элементов ETR [Pasternack, Varekamp, 1994] (см. рис. 5б). ETR (Element Transfer Ratio) определяется как:

$$ETR = (X_{p-p}/Mg_{p-p})/(X_{п}/Mg_{п}),$$

где X_{p-p} и $X_{п}$ – концентрации элемента X в растворе и породе соответственно, а Mg_{p-p} и $Mg_{п}$ – концентрации магния в растворе и в породе. Магний в качестве нормирующего элемента используется

Таблица 2. Микроэлементный состав источников “Голубые озера” и “Двуглавый” (мкг/л)

	Li	Be	P	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
ГО2	153.5	1.169	823.4	49.15	21.27	336.7	48.61	1867	1.027	12.32	3.836	150.8	30.29	5.933
ГО1	137.6	1.019	614.6	38.83	13.77	271.8	32.86	1505	0.966	6.417	2.173	122.1	27.703	4.773
Д	290.06	0.081	12.72	1.017	0.475	1.058	0.076	543	0.064	0.367	0.82	1.30	0.0280	2.192
	As	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba
ГО2	1207	2.706	93.24	513.8	45.63	14.36	0.005	1.086	0.179	0.960	0.688	9.289	23.13	56.90
ГО1	984.7	2.641	87.80	499.6	42.30	13.52	0.003	0.623	0.145	0.573	0.320	8.445	21.55	78.27
Д	51.11	0.134	94.72	56.5	2.12	0.313	0.0003	0.003	0.003	0.002	0.011	0.020	48.20	49.94
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ГО2	10.15	24.60	3.699	18.08	5.476	1.738	6.616	1.224	7.920	1.653	4.947	0.710	4.650	0.728
ГО1	9.793	23.35	3.488	16.84	5.099	1.609	6.194	1.169	7.499	1.556	4.666	0.683	4.403	0.689
Д	0.049	0.131	0.024	0.165	0.105	0.048	0.234	0.051	0.345	0.074	0.211	0.029	0.172	0.026
	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U						
ГО2	0.146	0.0050	0.0521	8.959	33.74	0.0202	2.513	0.739						
ГО1	0.136	0.0046	0.0263	8.505	46.55	0.0076	2.445	0.720						
Д	0.006	0.0004	0.0031	0.002	0.037	0.0005	0.0007	0.002						

из-за его консервативного поведения в кислых флюидах [Varekamp, 2015]. Полученное распределение показывает существенное обогащение ультракислых вод по сравнению с вмещающими породами щелочными металлами (K и Na), тогда как концентрации Al, Fe, Ca, Mg, Mn и Si соответствуют полному растворению примерно 1 г породы в литре воды. Следовательно, формирование химического состава исследуемых источников обусловлено не только изохимическим растворением, которое показано нами для других ASC-вод, распространенных на Курильских островах [Kalacheva et al., 2016; Калачева и др., 2021], но и другими процессами. Обогащение щелочными металлами может происходить за счет смешения ASC-вод с водами другого (хлоридного натриевого) типа. Отметим, что воды значительно обеднены титаном, что может быть связано с низкой подвижностью соединений Ti при любых pH. Точки на графиках (см. рис. 5) для источника “Двуглавый” в целом близки к точкам для “Голу-

бых озер”, кроме алюминия и железа, концентрации которых значительно ниже. Следует отметить высокие значения Si, также попадающие на линию растворения пород. Вероятнее всего это объясняется равновесием с аморфным кремнеземом, растворимость которого около 400 мг/л при 100°C [Ellis, Mahon, 1977 и др.]. Похожее поведение растворенного кремнезема было нами отмечено для Верхне-Юрьевских ультракислых источников [Kalacheva et al., 2016]. В случае источников “Голубые озера” формирование кремнистых отложений начинается только при смешении термальных вод с речными и продолжается по руслу руч. Кипящий.

Микроэлементы. Результаты микроэлементного анализа исследуемых термальных вод приводятся в табл. 2. Обращает на себя внимание высокие содержания в источниках “Голубые озера” мышьяка (до 1.2 мг/л) и марганца (1.8 мг/л), концентрации других элементов значительно ниже.

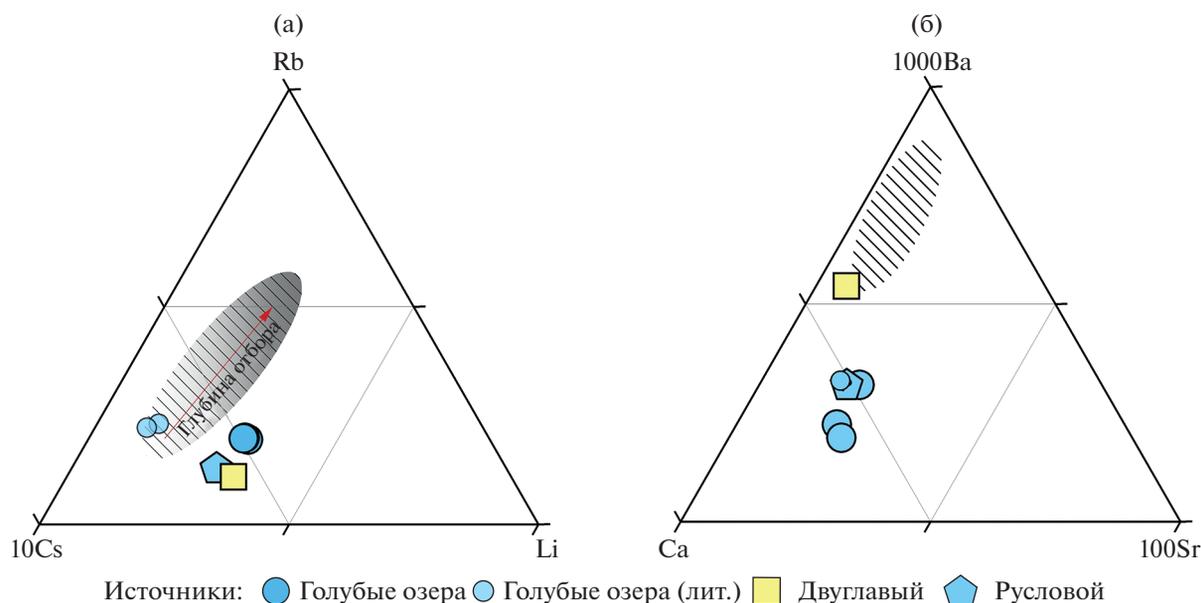


Рис. 6. Редкие щелочи (а) и щелочноземельные элементы (б) в ультракислых водах вулкана Баранского. Относительные доли – в весовых единицах; заштрихованная область отражает состав вмещающих пород; изменение плотности заштрихованной области (см. рис. 6а) соответствует изменению глубины отбора образцов пород, по [Рычагов и др., 1993].

Редкие щелочи (Li, Rb, Cs), щелочноземельные элементы (Sr, Ba) и редкоземельные элементы (РЗЭ) служат индикаторами взаимодействия вода–порода [Peiffer et al., 2011]. Поведение редких щелочей (Li, Rb, Cs) и щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba) в исследуемых источниках показано на рис. 6. Мы дополнили свои данные опубликованными значениями [Таран и др., 1995] за 1981 и 1990–1991 гг., нанесли штриховкой область, отражающую соотношение данных элементов во вмещающих породах из работы [Рычагов и др., 1993] по разрезу от поверхности до глубины 1 км. Наши данные подтверждают сделанный ранее вывод [Таран и др., 1995], что соотношения Li/Rb/Cs в ультракислых водах вулкана Баранского ложатся близко к области составов пород, слагающих верхнюю (до глубины 200 м) часть разреза. Однако в источниках “Голубые озера” в 2021 г. наблюдаются значительно более низкие концентрации Rb и Cs, чем по данным начала 1990-х гг. Точки для щелочноземельных элементов источников “Голубые озера” (см. рис. 6б) располагаются на некотором удалении от области состава пород, за счет обогащения кальцием относительно бария. Подобное распределение было отмечено для ASC-вод о. Уруп, где такое распределение связывалось с осаждением целестина (SrSO_4) и барита (BaSO_4) [Калачева и др., 2021]. Как пока-

зано в работе [Знаменский и др., 1986], в образованном термальном стоке “Голубых озер” ручье происходит осаждение барита, содержащего в примесях стронций, свинец и кальций. Для вод источника “Двуглавый” характерно породное отношение Ca/Sr/Ba.

Для изучения поведения микроэлементов в ультракислых источниках, как и для макрокомпонентов, нами использованы коэффициенты обогащения элементов между вмещающей породой и раствором (рис. 7а). В качестве нормирующего элемента также взят магний. Ввиду отсутствия данных по микрокомпонентному составу вулкана Баранского, в качестве вмещающей породы взяты концентрации для среднего островодужного андезита из справочника [Войткевич и др., 1990]. На диаграмме значения коэффициентов упорядочены по их убыванию в водах наиболее крупного источника (ГО2) (см. рис. 3). Хорошо видно, что для обоих источников “Голубых озер” распределение элементов практически совпадает. На тот же тренд, за исключением некоторых элементов, ложатся точки источника “Русловый”. Такое распределение подтверждает наличие единого горизонта, питающего эти источники. Форма распределения является типичной для ASC-вод Курильских островов, таких как ультракислые источники вулканов Эбеко, Берга, Си-

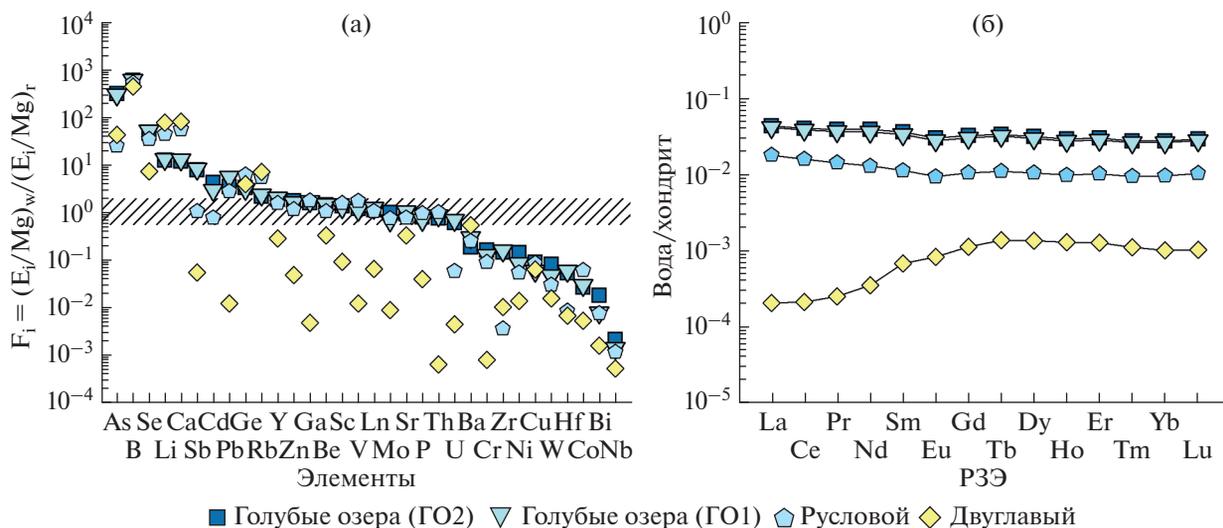


Рис. 7. Коэффициенты распределения элементов, нормированные по Mg (а), и профиль редкоземельных элементов (б) для ASC-вод вулкана Баранского.

нарка [Калачева и др., 2021; Kalacheva et al., 2015, 2016]. Выделяется протяженный горизонтальный участок со значениями F_i , близкими к 1, т.е. к линии полного растворения породы. Ближе всего к этой линии располагаются точки данных по порообразующим и редким щелочным и щелочноземельным элементам. Это подтверждает уже рассмотренное выше поведение этих элементов в терминах треугольных диаграмм (см. рис. 4), а также поведение Ba (потеря за счет осаждения барита), точки для которого находятся заметно ниже линии $F_i = 1$. Заметно выше единицы традиционно ложатся точки для As, Se, В. Повышенные концентрации селена могут быть связаны с образованием сульфидных фаз и последующим их вторичным растворением в кислой воде. Источником высокоподвижных As и В могут являться вулканические газы, формирующие анионный состав вод, а также (в случае бора) дополнительное поступление из вмещающих измененных пород. Повышенные концентрации Li и Cs могут быть за счет дополнительного влияния хлоридно-натриевых вод. В источнике “Двуглавый”, за исключением высокоподвижных элементов, наблюдаются более низкие коэффициенты распределения элементов, чем для источников “Голубые озера”. Это связано с более высокими pH, а также с осаждением большей части элементов с элементарной серой [Shevko et al., 2018].

Распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в воде вулкана Баранского, нормированные по хондриту, по [McDonough, Sun, 1995], по-

казаны на рис. 7б. Форма профилей для источников “Голубые озера” идентичны, они однородные с незначительным минимумом европия и легким обеднением тяжелыми РЗЭ, что в целом характерно для наиболее кислых вулканических вод. Распределение элементов в воде источника “Русловый” повторяет профиль основных источников, но при более низких концентрациях. В водах источника “Двуглавый” профиль РЗЭ значительно отличается от графиков, характерных для остальной группы источников. Концентрации лантаноидов в этом источнике на порядок меньше, чем в других исследуемых термальных водах, и наблюдается значительное обеднение легкими элементами. В данном случае потеря и фракционирование РЗЭ может быть связана либо с осаждением сульфатных минералов, содержащих железо и алюминий при подъеме термальных вод к поверхности, либо при смешении ультракислых вод с водами другого типа.

Геохимическое моделирование

Для изучения процессов вторичного минералообразования в вулcano-гидротермальной системе Баранского и оценки температурных условий формирования ультракислых термальных вод проведено геохимическое моделирование состояния насыщения вод по отношению к наиболее распространенным для кислых условий минеральных фаз. Индекс насыщения (SI – Saturation Index) выражается через логарифм отношения

Таблица 3. Индексы насыщения в ASC-водах вулкана Баранского при температуре отбора водных проб

Минерал/шифр пробы	ГО1	ГО2	ГО3	Д	Р	У
Ангидрит	-0.91	-0.8	-0.77	-1.41	-1.52	-1.29
Барит	-0.20	-0.48	-0.55	-0.05	0.09	
Целестин	-1.69	-1.73	-1.66		-2.07	
Гипс	-1.2	-1.21	-1.2	-1.47	-1.33	-1.11
Эпсомит	-4.56	-4.66	-4.66	-4.61	-4.13	-4
Джурбанит	-1.98	-2.05	-2.04	-3.49	-0.97	-1.61
Алунит	-4.15	-3.64	-3.51	-7.22	-4.65	-8.28
Каолинит	-7.06	-6.61	-6.49	-7.44	-6.95	-10.37
Бёмит	-4.65	-4.34	-4.27	-5.02	-5.47	-7.23
Диаспор	-3.38	-3.12	-3.06	-3.61	-3.82	-5.58
Гиббсит	-4.85	-4.62	-4.55	-5.01	-5.07	-6.85
Гётит	-4.65	-4.43	-4.38		-5.16	-6.57
Халцедон	0.53	0.53	0.53	0.48	0.77	0.83
Кристобалит	0.47	0.46	0.45	0.45	0.79	0.85
Кварц	0.8	0.78	0.78	0.8	1.18	1.24
Аморфный кремнезем	-0.14	-0.12	-0.12	-0.24	-0.05	0.01

произведений активностей ионов (IAP) к произведению констант диссоциации образуемых ими соединений (K_T): $SI = \lg(IAP/K_T)$. Результаты моделирования, показывают (табл. 3), что все исследуемые термальные источники при температуре отбора перенасыщены по отношению к различным модификациям кремнезема (кварц, халцедон, кристобалит и др.), за исключением аморфного кремнезема и близки к равновесию с баритом. По отношению к другим сульфатным минералам (ангидрит, целестин, гипс, эпсомит, алунит), окислам и гидроокислам алюминия и железа (диаспор, бёмит, гиббсит, гётит и др.), а также вторичным алюмосиликатам (каолинит, монтмориллонит) наблюдается значительное недонасыщение. В целом, подобное распределение типично для ультракислых вод и было отмечено для источников вулкана Эбеко [Kalacheva et al., 2015].

Для оценки температурных условий формирования исследуемых вод мы используем геотермометрические построения, основанные на оценке температур осаждения вторичных минералов, характерных для ультракислых вод (аргиллизация). Был проведен расчет индексов насыщения (SI) в диапазоне температур от 100 до 300°C (без учета давления). Результаты показаны на рис. 8 для одного из “Голубых озер” (ГО2) и для источника “Двуглавый”. Расчетные температуры равновесия с раствором ($\lg SI = 0$) для большинства минералов (ангидрит, целестин, диаспор и др.) в случае источника “Голубые озера” составляют интервал от 160°C до 190°C. Другие сульфаты (барит и гипс) не пересекают линию насыщения во всем интервале температур. Барит близок к насыщению при температуре отбора проб. С каолинитом равновесие достигается в диапазоне температур 250–300°C, а для алунита наблюдается двойное пересечение нулевой линии. Такое распределение мо-

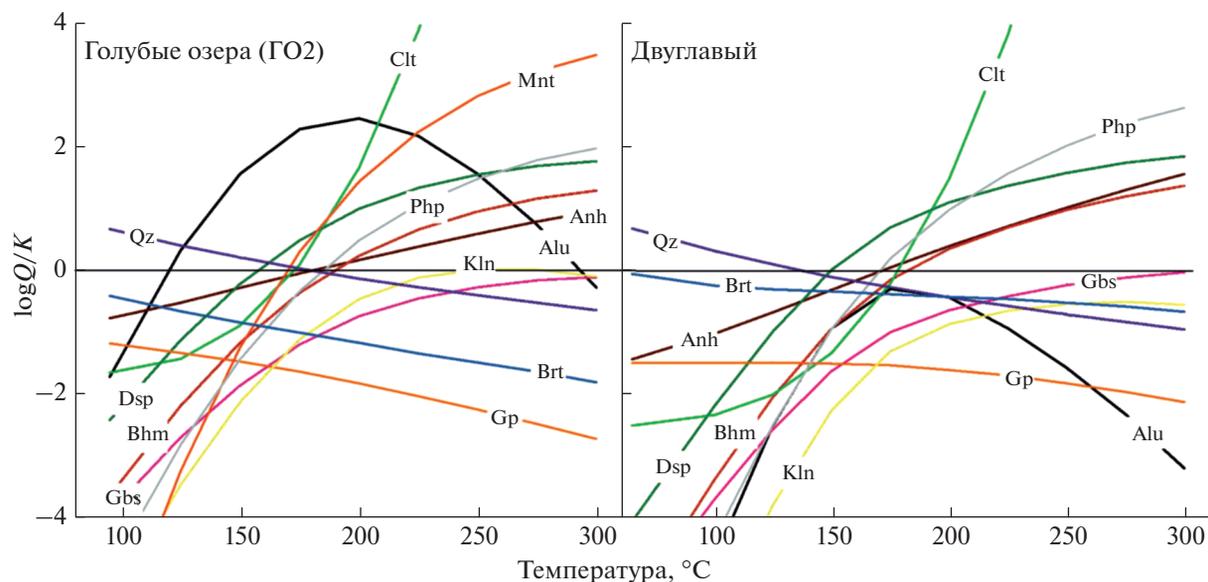


Рис. 8. Индексы насыщения вод озера по отношению к вторичным минералам для источников “Голубые озера” (ГО2) и “Двуглавый”:
 Alu – алунит, Anh – ангидрит, Brt – барит, Bhm – бёмит, Clt – целестин, Dsp – диаспор, Gbs – гиббсит, Gp – гипс, Kln – каолинит, Mnt – монтмориллонит, Php – филлипсит, Qz – кварц.

жет указывать на температурную дифференциацию в гидротермальной системе вулкана и наличие геохимических барьеров, способствующих изменению химического состава вод. Осаждение алунита происходит при $\sim 300^\circ\text{C}$ и нарастает по мере падения температуры. Зона аргиллизации вскрыта скважинами, пробуренными в долине руч. Кипящий до глубины 200–250 м [Рычагов и др., 1993]. Авторами отмечено усиление снизу вверх по разрезу степени аргиллизации исходных пород.

К вопросу о происхождении ультракислых вод вулкана Баранского

Как мы упоминали во Введении, существуют две точки зрения о гидротермальной деятельности вулкана Баранского. Основываясь на изучении данных бурения и геолого-структурной обстановки, в работах [Рычагов и др., 1993, 2002] предложена геолого-геохимическая модель единой высокотемпературной гидротермальной системы блокового строения, приуроченной к пересечению двух разновозрастных вулканотектонических структур с многочисленными поверхностными термопроявлениями, сосредоточенными в долине р. Серная, включая ультракислые источники долины руч. Кипящий. Другими исследованиями, основанными на изучении химического и изотопного состава термальных вод и газов, проведенными в

начале 1990-х гг. [Таран и др., 1995], выявлено наличие в недрах вулкана Баранского двух соседствующих высокотемпературных гидротермальных систем с индивидуальными источниками теплового питания, граница которых проходит в районе выклинивания ультракислого горизонта термальных вод в долине руч. Кипящий. Одна из них субнейтральная водно-доминирующая с двухфазной зоной под основным очагом разгрузки. Другая – близповерхностная ультракислая, формирующаяся непосредственно в постройке вулкана за счет взаимодействия магматических газов с метеорными водами.

В своем исследовании мы придерживаемся мнения о наличии в недрах вулкана Баранского двух гидротермальных систем. Считаем убедительными доказательства, представленные в работе [Таран и др., 1995], основанные на изучении изотопного (включая данные по тритию) и химического составов термальных вод разных типов долины р. Серная, а также составов свободных газов. В статье [Taran, Kalacheva, 2020] мы показали, что для формирования ASC-вод необходима “проточная” система с высокой скоростью оттока. Классическая высокотемпературная система с хлоридно-натриевым составом вод не может продуцировать ASC-воды. При этом соседство двух контрастных гидротермальных систем встречается на активных вулканах Японии, Индонезии,

Аргентины и др. Примером может служить вулкан Копауэ, расположенный на границе Аргентины и Чили. В привершинной части вулкана находится ультракислая система, поверхностные проявления которой представлены кратерным озером и термальными минерализованными источниками $\text{SO}_4\text{--Cl}$ -типа с $\text{pH} = 1.1$, формирующими исток р. Агрио [Varekamp et al., 2009; Agosto, Varekamp, 2016], а у его подножия вскрыт высокотемпературный геотермальный резервуар субнейтральных хлоридно-натриевых вод [Tardani et al., 2021]. Другим примером могут служить гидротермальные системы, ассоциированные с вулканом Якеяма на о. Хонсю в Японии. С восточной стороны вулкана разбурена геотермальная система Сумикава с нейтральной Na--Cl водой и температурой на глубине выше 300°C , а на юго-западе разгружаются ультракислые, кипящие источники Тамагава [Matsubaya, 1995].

Как показали исследования, в отличие от гидротермальных систем вулканов Копауэ и Якеяма, гидротермальные системы вулкана Баранского не полностью изолированы друг от друга. Смещение двух контрастных типов вод прослеживается в химическом составе исследуемых ультракислых вод: в высокой температуре, близкой к 100°C , в обогащении по отношению к вмещающим породам щелочных катионов (Na и K), в поведении редкоземельных элементов в источнике “Двуглавый”. Смещение двух типов вод предполагает и проведенное геохимическое моделирование.

Наиболее вероятным сценарием взаимодействия двух гидротермальных систем считаем следующее. Формирование ультракислых вод происходит за счет адсорбции магматических газов в близповерхностном водоносном горизонте в центральной части современной постройки вулкана Баранского [Таран и др., 1995]. Как показано многими исследованиями, включая наши работы по вулкану Эбеко (о. Парамушир), ультракислые минерализованные растворы не дают восходящие потоки, а разгружаются, преимущественно, гипсомерически ниже области формирования через латеральный сток в виде высокодебитных источников. В случае вулкана Баранского, поток движется в пределах одного из структурных блоков, радиально расходящихся [Рычагов и др., 2002] от его вершины (горст долины руч. Кипящий). Вблизи выхода на поверхность по разломной зоне долины руч. Кипящий ультракислая вода адсорбирует перегретую пароводяную смесь, отделяющуюся от геотермального резервуара, приуроченного к юго-западному склону вулкана. Наличие пароводяной смеси хлоридного натриевого состава с близнейтральным значением pH на не-

большой глубине в зоне развития ультракислых вод подтверждено бурением², гидротермальная система и сопряженное с ней геотермальное месторождение разведано и изучено [Рычагов и др., 1993, 2002 и др.].

Вынос магматических и породообразующих компонентов термальными водами

Используя гидрометрические данные по основным водотокам, дренирующим термальные источники и химический состав речных вод, можно оценить общую гидротермальную разгрузку магматических Cl и S (как SO_4) и химическую эрозию вулканических построек с учетом влияния термальных вод. Общая характеристика и методика расчета выноса магматических летучих гидротермальными системами Курильских островов приведены в работе [Таран, Kalacheva, 2019]. Основным дренирующим водотоком, собирающим все типы термальных вод, разгружающиеся на южном склоне и у подножия вулкана Баранского, является р. Серная. В ее водосборную площадь также попадают северные склоны вулкана Тебенькова (см. рис. 1). Для оценки гидротермального стока магматических Cl и S с водами руч. Кипящий в русло р. Серная и далее в Тихий океан, мы измерили расходы и провели гидрохимическое опробование этих двух водотоков в нескольких местах (см. рис. 1). Для выявления возможного дополнительного поступления элементов с водами других водотоков были выполнены работы в устье р. Нагорная, единственного крупного притока нижнего течения р. Серная. Химический состав речных вод в местах проведения гидрологических работ представлен в табл. 1.

Ручей Кипящий, перед выходом на основное термальное поле, где происходит разгрузка ультракислых сульфатно-хлоридных вод, имеет расход $55\text{--}60$ л/с, pH воды 3.31 , минерализация 0.36 г/л, температура 24.9°C . Содержание Cl^- находится на уровне фоновых вод (см. табл. 1), а концентрация SO_4^{2-} составляет 200 мг/л. Измеренный расход руч. Кипящий в устье, в месте впадения в р. Серная, составил 152 ± 10 л/с при концентрации хлор-иона 1001 мг/л и сульфат-иона 2592 мг/л. Следовательно, ежесекундно в р. Серная поступает 177 г хлора и 459 г сульфата или 13.1 ± 0.9 т/сут и 32.7 ± 1 т/сут соответственно.

² Пчелкин В.И., Гальверстен В.Г. Поиски термальных вод в центральной части о. Итуруп по работам 1977–1986 гг. Т. 1. СГГЭ ПГО “Сахалингеология”. Южно-Сахалинск, 1986. 178 с.

Содержание хлор- и сульфат-ионов в р. Серная до впадения в руч. Кипящий составляют 17.2 и 37.1 мг/л соответственно. Повышенное содержание хлорид- и сульфат-ионов может быть обусловлено попаданием термальных вод, разгружающихся в пределах водосборной площади р. Серная. Концентрации рассматриваемых компонентов в основном водотоке ниже слияния с руч. Кипящий составляет 95.8 мг/л (Cl⁻) и 240 мг/л (SO₄²⁻) при расходе в 1.8 ± 0.1 м³/с, что в пересчете дает 14.8 ± 1 т/сут и 37.2 ± 1.1 т/сут соответственно. Схожие оценки гидротермального стока со всей водосборной площади получены и в устье р. Серная. При расходе в 3.2–3.3 м³/с количество выносимого в акваторию Тихого океана Cl-ионов составляет 14.7 ± 1 т/сут, SO₄ – 41 ± 1.1 т/сут. Таким образом, практически весь гидротермальный сток растворенного хлорида происходит за счет ASC-вод, разгружающихся в долине руч. Кипящий. Общий вынос сульфата превышает расчеты для руч. Кипящий на 20%. Его дополнительное поступление осуществляется за счет термальных, нагретых паром сульфатных вод, разгружающихся в долине р. Серная как выше по течению (например, сток со Старозаводского сольфатарного поля), так и ниже впадения руч. Кипящий. В верховьях р. Нагорная известны [Жарков, 2014] выходы кислых термальных вод, существование которых отражается на химическом составе реки повышенным содержанием сульфат-иона (см. табл. 1). Учитывая значительный расход р. Нагорная в устье (~1.3–1.5 м³/с), в р. Серная дополнительно может поступать до 5 т SO₄ ежедневно.

Оцененный нами гидротермальный сток магматических хлора и серы (как SO₄) значительно (в 2–3 раза) ниже значений, полученных в работе [Bragin et al., 2015] в ходе исследований по влиянию гидротермальной разгрузки вулкана Баранского на качество воды р. Серная. Однако он сопоставим с оценками, сделанными для вулканогидротермальных систем других Курильских островов: ежесуточный вынос системой вулкана Берга (о. Уруп) (в тоннах) составляет 9.0 (Cl) и 23.3 (SO₄) [Калачева и др., 2021], вулкана Синарка (о. Шиашкотан) – 9.7 (Cl) и 34 (SO₄) [Kalacheva et al., 2015]. Максимальные оценки получены нами для гидротермальной системы вулкана Эбеко (о. Парамушир) (~250 т/сут SO₄ и 82 т/сут Cl, [Kalacheva et al., 2016]), которая является наиболее крупной системой Курильских островов, разгружающей ASC-воды.

Химическая эрозия вулканических пород в областях недавнего и современного вулканизма

островных дуг является одним из наиболее интенсивных силикатных выветриваний. Связанный с этим вынос растворенного вещества (катионы + SiO₂) поверхностными водотокам оказывает влияние на стабильность вулканических построек, а также на химический состав омывающих их морей и океанов. Водосборная площадь р. Серная составляет 63.5 км². Восточная граница проходит по водоразделу хребта Грозный, южная – по склонам вулкана Тебенькова, северная – вулкана Баранского. Река дренирует большинство термальных полей и выходов термальных вод, связанных с этими активными вулканами. Средняя сумма растворенных веществ (SiO₂, Na, K, Ca, Mg, Fe_{общ} и Al³⁺), определяющих катионный состав вод реки Серная составляет 96 мг/л, а общий расход – 3.2–3.3 м³/с, что дает ежесекундный вынос растворенных породообразующих элементов чуть более 300 г или 27 т/сут. Следовательно, смешанная (с учетом деятельности термальных вод) химическая эрозия водосборной площади р. Серная составляет 155 т/км²/год. Выделить выветривание за счет только термальных вод пока не представляется возможным, поскольку их область питания выходит за границы водосборной площади руч. Кипящий. В целом, с водами руч. Кипящий в р. Серная поступает 628 мг породообразующих компонентов или 8.3 т/сут. Следовательно, ультракислые сульфатно-хлоридные воды обеспечивают более чем 1/3 от общего стока металлов + SiO₂ в растворенном виде в Тихий океан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Источники “Голубые озера” относятся к редкому типу кипящих ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод, в формировании которых, помимо смешения вулканического газа и приповерхностных подземных вод в постройке вулкана, дополнительно участвуют хлоридно-натриевые воды геотермального резервуара другой гидротермальной системы, связанной с вулканом Баранского. Влияние хлоридных натриевых вод отражается, преимущественно, на катионном составе ультракислых источников долины руч. Кипящий. Изучение макрокомпонентного состава последних выявило существенное их обогащение по сравнению с вмещающими породами щелочными металлами (K и Na), тогда как концентрации Al, Fe, Ca, Mg, Mn и Si соответствуют полному растворению примерно 1 г породы в литре воды. В микроэлементном составе источников “Голубые озера” выявлено типичное для наиболее кислых сульфатно-хлоридных вод Курильской дуги распределение РЗЭ и отношений

Li/Rb/Cs и Ca/Ba/Sr. Потеря легких лантаноидов в водах источника “Двуглавый” может быть также связана с осаждением сульфатных минералов при смешении с водами другого типа.

На основании выполненных гидрологических и гидрохимических измерений по руслам основных водотоков, дренирующих сольфатарные поля и источники вулкана Баранского (руч. Кипящий и р. Серная) определен общий гидротермальный сток магматических летучих Cl и S (в виде SO₄) и оценена химическая эрозия постройки вулкана. Общий измеренный гидротермальный вынос Cl и SO₄ в Тихий океан составляет 14 т/сут и 41 т/сут соответственно. Смешанная химическая эрозия вулканических отложений бассейна р. Серная составляет около 150 т/км²/год. Вклад руч. Кипящий в вынос растворенных породообразующих компонентов составляет более 1/3 от общего стока, осуществляемого р. Серная в Тихий океан.

Сравнительный анализ состояния “Голубых озер”, расположенных в долине руч. Кипящий, с ранее опубликованными данными выявил тенденцию к изменению объема разгружаемых вод, включая и формирование новых источников. Увеличилась минерализация и концентрация отдельных элементов. Отсутствие длительных рядов наблюдения не дает возможности корректно отследить происходящие изменения и их связь с состоянием вулкана Баранского. Вместе с тем геохимический мониторинг – один из наиболее распространенных методов слежения за активным вулканом. Мы считаем крайне необходимым наладить режимное гидрохимическое опробование на источниках “Голубые озера” для дальнейшего прогноза изменения вулканической активности вулкана Баранского.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.В. Котенко за помощь при проведении полевых работ на о. Итуруп.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-17-00016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.

Горшков Г.С. Вулканизм Курильской островной дуги. М.: Наука, 1967. 287 с.

Жарков Р.В. Термальные источники Южных Курильских островов / Отв. ред. Чудаев О.В. Владивосток: Дальнаука, 2014. 378 с.

Злобин Т.К., Знаменский В.С. Геология и глубинное строение геотермального района, о. Итуруп // Геология рудных месторождений. 1991. № 4. С. 3–15.

Знаменский В.С., Никитина И.Б. Гидротермы центральной части острова Итуруп (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. 1985. № 5. С. 44–65.

Знаменский В.С., Диков Ю.П., Дмитриева М.Т. и др. Условия образования, состав и структура барита в осадках речки Кипящей // Барит. М: Наука, 1986. С. 45–64.

Иванов В.В. О происхождении и классификации современных гидротерм // Геохимия. 1960. № 5. С. 443–449.

Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Котенко Т.А., Волошина Е.В. Геохимия кислых термальных вод острова Уруп (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. 2021. № 5. С. 1–16.

Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы Курильских островов / Отв. ред. Сугробов В.М. М.: Наука, 1977. 212 с.

Никитина Л.П. Миграция металлов с активных вулканов в бассейн седиментации // Отв. ред. С.И. Набоко. М.: Наука, 1978. 80 с.

Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Гончаренко О.П. и др. Температурная и геолого-геохимическая модель геотермального месторождения Океанское (о. Итуруп) // Геология рудных месторождений. 1993. № 5. С. 405–418.

Рычагов С.Н., Королева Г.П., Степанов И.И. Рудные элементы в зоне гипергенеза месторождения парогидротерм: распределение, формы миграции, источники // Вулканология и сейсмология. 2002. № 2. С. 37–58.

Таран Ю.А., Знаменский В.С., Юрова Л.М. Геохимическая модель гидротермальных систем вулкана Баранского (о-в Итуруп, Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. 1995. № 4/5. С. 95–115.

Фазлуллин С.М. Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): условия поступления и выноса химических элементов в бассейн реки // Вулканология и сейсмология. 1999. № 1. С. 54–67.

Agusto M., Varekamp J. The Copahue volcanic-hydrothermal system and applications for volcanic surveillance // Copahue Volcano. Springer, 2016. P. 199–238.

Ball J.W., Nordstrom D.K. WATEQ4F-User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters // US Geological Survey. 1991. 189 p.

Bragin I.V., Chelnokov G.A., Zharkov R.V., Kharitonova N.A. Impact of Volcanic Fluids on Water Quality, Baransky Volcano, Southern Kuriles // J. Water Resource and Hydraulic Engineering. 2015. V. 4. Iss. 1–4. P. 13–116.

- Bragin I., Chelnokov G., Kharitonova N.* Geochemistry of thermal springs at Baransky volcano, Southern Kuriles (Russia) // *Environmental Earth Sciences*. 2019. V. 78. Art. 79.
- Caudron C., Bernard A., Murphy S. et al.* Volcano-hydrothermal system and activity of Sirung volcano (Pantar Island, Indonesia) // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2018. V. 357. P. 186–199.
- Delmelle P., Bernard A.* Downstream composition changes of acidic volcanic waters discharged into the Banyupahit stream, Ijen caldera, Indonesia // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2000. V. 97. P. 55–75.
- Ellis A., Mahon W.* *Chemistry and Geothermal Systems*. N.Y.: Academic Press, 1977. 392 p.
- Giggenbach W.F.* The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems // *Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits*. Wiley, 1997. P. 737–796.
- Kalacheva E., Taran Y., Kotenko T.* Geochemistry and solute fluxes of volcano hydrothermal systems of Shishkotan, Kuril Islands // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2015. V. 296. P. 40–54.
- Kalacheva E., Taran Y., Kotenko T. et al.* Volcano-hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2016. V. 310. P. 118–131.
- Kimbara K., Sakaguchi K.* Geology, distribution of hot springs and hydrothermal alteration zones of major geothermal areas in Japan // *Report of Geological Survey of Japan*. 1989. V. 270. 482 p.
- Matsubaya O.* Two geothermal systems of volcanic and meteoric origins within the same area in Hachimantai, Akita, Japan // *Water-rock interaction-8*. 1995. P. 519–522.
- Mazot A., Bernard A., Inguaggiato S. et al.* Chemical evolution of thermal waters and changes in the hydrothermal system of Papandayan volcano (West Java, Indonesia) after the November 2002 eruption // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2008. V. 178. P. 276–286.
- McDonough W.F., Sun S.* The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 120. P. 223–253.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J.* *User's Guide to PHREEQC (Version 2). A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations* // U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report. 1999. 312 p.
- Rowe G.L., Brantley S.L., Fernandez J.F., Borgia A.* The chemical and hydrologic structure of Poas Volcano, Costa Rica // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1995. V. 64. P. 233–267.
- Pasternack G., Varekamp J.C.* The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores Indonesia // *Geochemical J.* 1994. V. 28. P. 243–262.
- Peiffer L., Taran Y., Lounejeva E. et al.* Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano-hydrothermal system (México) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr and REE // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2011. V. 205. P. 55–66.
- Sasaki M.* Classification of water types of acid hot-spring waters in Japan // *J. Geotherm. Res. Society Japan*. 2018. V. 40. P. 235–243.
- Shevko E.P., Bortnikova C.B., Abrosimova N.A. et al.* Trace elements and minerals in fumarolic Sulfur: The case of Ebeko volcano, Kurils // *Geofluids*. 2018. Art. 4586363.
- Sturchio N.C., Williams S.N.* Variations in chemistry of acid-sulfate-chloride springs at Nevado del Ruiz Volcano, Colombia: November 1985 through December 1988 // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1990. V. 42. P. 203–210.
- Taran Y., Kalacheva E.* Role of hydrothermal flux in the volatile budget of subduction zone: Kuril arc, NW Pacific // *Geology*. 2019. V. 47(1). P. 87–90.
- Taran Y., Kalacheva E.* Acid sulfate-chloride volcanic waters; Formation and potential for monitoring of volcanic activity // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2020. V. 405. Art. 107036.
- Taran Y., Zelenski M.* Systematics of water isotopic composition and chlorine content in arc-volcanic gases. The Role of Volatiles in the Genesis, Evolution and Eruption of Arc Magmas // *Special Publications*. Geological Society. London, 2014. P. 410–432.
- Taran Y., Kalacheva E., Dvigalo V. et al.* Evolution of the crater lake of Maly Semyachik volcano, Kamchatka (1965–2020) // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2021. V. 418. Art. 107351.
- Tardani D., Rouleau E., Pinti D. et al.* Structural control on shallow hydrogeochemical processes at Caviahue-Copahue Volcanic Complex (CCVC), Argentina // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2021. V. 414. Art. 107228.
- Ueda A., Tanaka T., Kusakabe M., Furukawa T.* Tamagawa hyper-acidic hot spring and phreatic eruptions at Mt. Akita-Yakeyama Volcano: Part 2. Secular variations of SO_4/Cl ratios and their relationship to the phreatic eruptions // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 2021. V. 414. Art. 107242.
- Varekamp J.C.* The chemical composition and evolution of volcanic lakes / Eds D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck // *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Springer-Verlag, 2015. P. 93–123.
- Varekamp J.C., Ouimette A.P., Herman S.W. et al.* Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina // *Applied Geochemistry*. 2009. V. 24. P. 208–220.
- White D.E.* Thermal waters of volcanic origin // *Bull. of the Geological Society of America*. 1957. V. 68. P. 1637–1658.

Acid Sulfate-Chloride Water of the Baransky Volcano (Iturup Island, Kuril Islands). Composition and Removal of Magmatic and Rock-Forming Components

E. G. Kalacheva^{1, *}, Yu. A. Taran¹, T. A. Kotenko¹, E. V. Voloshina¹, and D. M. Erdnieva¹

¹Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, bul'var Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia

**e-mail: keg@kscnet.ru*

New data have been obtained on the chemical composition (including trace elements) and discharge of ultra-acid boiling springs "Blue Lakes" unloading on the southwestern slope of Baransky volcano (Iturup Island). It is shown that the cation composition corresponds to the dissolution of 1 gram of host rocks in 1 liter of water. Based on the hydrological and hydrochemical measurements performed along the channels of the main streams draining the solfataric fields and springs of Baransky volcano (Kipashchiy creek and Sernaya river), the total hydrothermal output of volatile magmatic Cl and S (as SO₄) was determined and the chemical erosion of the volcano edifice was assessed. The total measured hydrothermal transport of Cl and SO₄ to the Pacific Ocean reaches 14 t/day and 41 t/day, respectively. Mixed chemical erosion of volcanic deposits of the river basin. Sulfur is about 150 t/km²/year. Manual contribution Kipashchiy creek into the removal of dissolved rock-forming components exceeds 30% of the total output carried out by the river Sernaya to the Pacific Ocean.

Keywords: ultra-acid thermal waters, volcano, chemical composition, trace elements, volatiles, chemical erosion