

УДК 551.21/23

## ГЕОХИМИЯ КИСЛЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ОСТРОВА УРУП (КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА)

© 2021 г. Е. Г. Калачева<sup>а</sup> \*, Ю. А. Таран<sup>а</sup>, Т. А. Котенко<sup>а</sup>, Е. В. Волошина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульв. Пийпа, 9,  
Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

\*e-mail: keg@kscnet.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2021 г.

На основе данных, полученных по результатам полевых работ в июле 2017 г., проведено комплексное геохимическое исследование термальных проявлений о. Уруп, расположенного в южной части Курильской островной дуги. Показано, что термальные воды вулкана Берга, сосредоточенные в открытой на запад кальдере на разном удалении от экстррузивного купола, теплые (Т до 40°C), кислые (рН 3.5–3.8) SO<sub>4</sub>–Cl–Ca-типа с минерализацией до 2.5 г/л. Источники вулкана Три Сестры, расположенные у его подножия рядом с мысом Ключевым, имеют температуру до 45°C, рН < 3 и относятся к SO<sub>4</sub>–Cl–Ca-типу с минерализацией до 1.9 г/л. Изотопный состав вод этих двух групп источников близок к составу локальных метеорных вод. Отношения концентраций основных катионов и микрокомпонентный состав в основном отражают состав вмещающих пород. При этом источники вулкана Берга характеризуются явно выраженной негативной аномалией Eu в распределении редкоземельных элементов. Анионный состав, изотопный состав серы растворенного сульфата (от +15.2 до +21.6‰), а также отношения Cl/V и Cl/Vg указывают на участие магматических летучих в формировании этих вод. Общий измеренный вынос Cl и SO<sub>4</sub> источниками вулкана Берга составляет 9 ± 1.3 и 23.3 ± 3.4 т/сут, источниками мыса Ключевой – 0.5 ± 0.2 и 2.3 ± 0.8 т/сут соответственно. Предварительно оцененная химическая эрозия постройки вулкана Берга с участием термальных вод составляет 700–800 т/км<sup>2</sup>/год.

**Ключевые слова:** термальные воды, остров, вулкан, изотопный состав, микроэлементы

DOI: 10.31857/S0203030621050035

### ВВЕДЕНИЕ

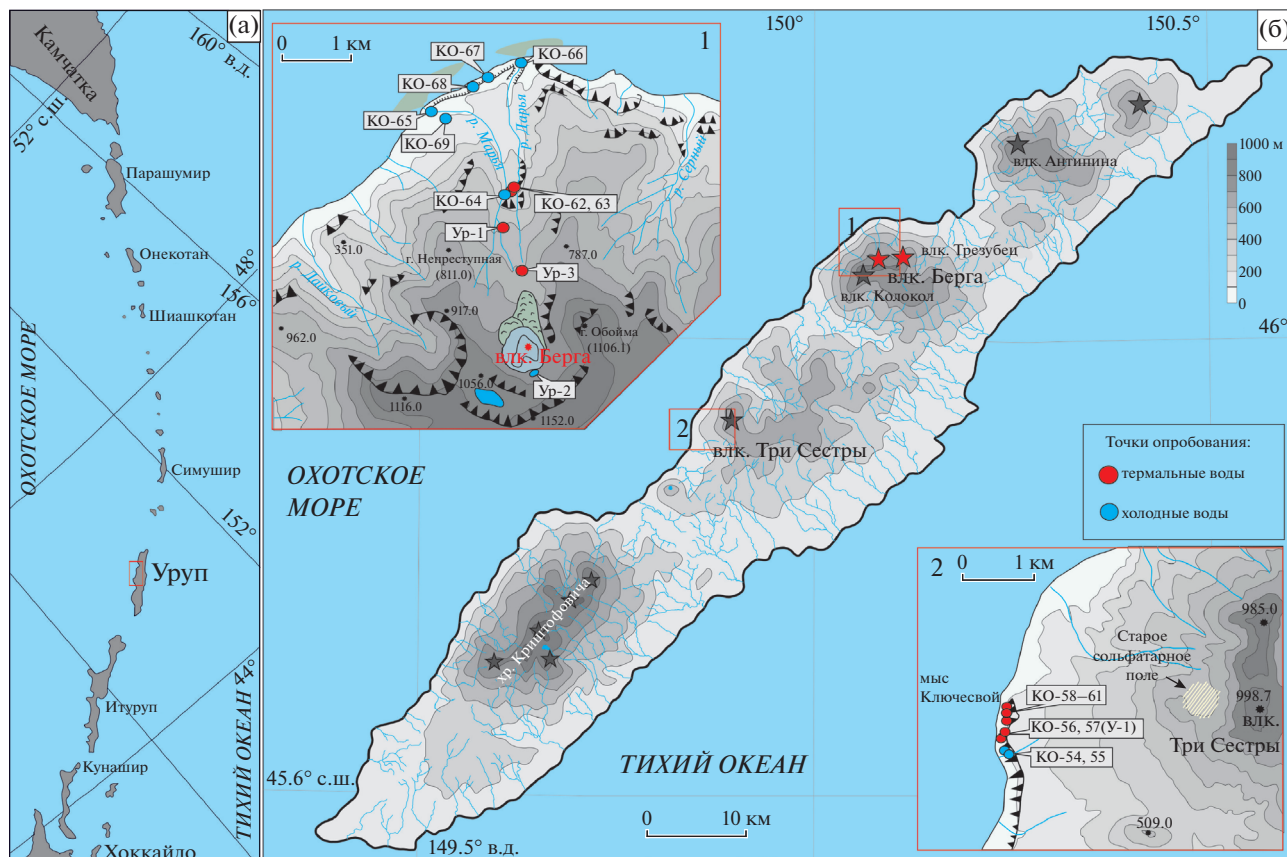
Остров Уруп, один из наиболее крупных в Курильской островной дуге, расположен в ее южной части (площадь 1430 км<sup>2</sup>). Он вытянут на 115 км с юго-запада на северо-восток при максимальной ширине ~20 км в центральной части (в районе расположения вулканов группы Колокол) между 45.55° и 46.25° с.ш., 149.4° и 150.6° в.д. (рис. 1). Наиболее древними отложениями на острове по результатам K–Ar датирования являются позднемиоцен-раннеплиоценовые вулканогенно-осадочные породы рыбаковского андезитового вулканического комплекса [Ковтунович и др., 2004]. Наземный вулканизм проявился здесь во второй половине среднего–первой половине верхнего плейстоцена. В этот период сформировалась цепь вулканических аппаратов линейно-гнездового типа, сложных хребтами и андезибазальтами. Вулканические хребты, ориентированные вдоль острова, являются его основным водоразделом. Постройки вулканов (см. рис. 1) Колокол, Берга, Трезубец, Борзова, Три Сестры, массив Ивао (хре-

бет Криштофовича) относятся к позднеплейстоцен-голоценовому периоду развития острова. Сложены они породами от базальтов до андезитов, а действующими и потенциально активными являются вулканы Берга, Трезубец и Колокол [Новейший ..., 2005]. На склонах и у подножий голоценовых вулканов находятся выходы различных по химическому составу и температуре термальных вод.

Остров Уруп – один из наименее изученных Курильских островов в гидрохимическом плане. Отдельные сведения по химическому составу термальных вод и их краткое описание приводятся в фондовых отчетах<sup>1,2</sup> и в монографии [Мархинин, Стратула, 1977]. В августе 2017 г. авторы данной статьи посетили две наиболее мощные группы гидротермальных проявлений острова: источни-

<sup>1</sup> Барабанов Л.Н. Гидротермы Курильской вулканической области / В двух книгах. Петропавловск-Камчатский: ИВ ДВНЦ АН СССР, 1976. 802 с.

<sup>2</sup> Голубовский М.Б. и др. Гидрогеологическое описание полуострова Камчатки и Курильских островов. Т. V. Минеральные источники Курильских островов. Л., 1963. 269 с.



**Рис. 1.** Курильская островная дуга (а) и основные морфоструктуры о. Уруп (б). На врезках показаны схемы расположения точек опробования вулкана Берга (1) и вулкана Три Сестры (2). Шифры точек опробования соответствуют табл. 1.

ки на западном склоне действующего вулкана Берга и источники у подножия потухшего вулкана Три Сестры, в районе мыса Ключевой (см. рис. 1). В табл. 1 приводятся координаты и физико-химические показатели всех опробованных термальных выходов.

Основываясь на результатах полевых и аналитических исследований, в работе впервые приводится детальное геохимическое описание вышеупомянутых групп термальных источников по состоянию на август 2017 г., включая данные по химическому (макро- и микрокомпонентному) и изотопному составу термальных вод. Обсуждаются проблемы формирования химического и изотопного состава источников, а также дается оценка гидротермального выноса магматических (С1 и S) и породообразующих компонентов кислыми термальными водами.

## ГЕОЛОГО-МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ И ГИДРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

### *Вулкан Берга*

Вулкан Берга (см. рис. 1) находится на западном берегу острова и занимает центральную по-

зицию в группе вулкана Колокол. По своему строению относится к типу Сомма-Везувий. В настоящее время частично разрушенная сомма вулкана образует открытый на северо-запад амфитеатр полукальдеры диаметром ~2 км и высотой гребней до 1150 м. Дно кальдеры занимает экструзивный купол, сложенный грубообломочными пирокластическими отложениями с прослоями коротких лавовых потоков [Горшков, 1967]. Площадь основания купола составляет 0.6 км<sup>2</sup>, относительное превышение над дном кальдеры – 250–300 м. В южной части плоской вершины купола расположен эксплозивный кратер. В его восточной части есть колодец глубиной ~50 м и диаметром ~100 м. На крутых стенках колодца сосредоточены все активные фумаролы вулкана [Taras et al., 2018]. В историческое время извержения вулкана происходили в 1845–1846, 1946, 1951–1952 гг. Мощность выпавшего пепла в ходе зимнего извержения 1951–1952 гг. в окрестностях вулкана достигала 10–20 см [Горшков, 1967]. Усиление фумарольной активности и слабые фреатические взрывы наблюдались в 1970, 1973 гг. и в июле–августе 2005 г. [Рыбин и др., 2017]. Постройка вулкана Берга сложена отложениями богатыр-

**Таблица 1.** Номера отобранных проб, координаты и основные параметры опробованных проявлений, измеренные *in situ*

Проба	Место отбора	Координаты		T, °C	pH <sub>лаб</sub>	Eh, mV	S, mS/cm
		северной широты	восточной долготы				
Вулкан Три Сестры (мыс Ключевой) (дата отбора 20.07.2016 г.)							
У-1*	Источник	45° 55.41	149° 51.06		н. о.	н. о.	н. о.
Вулкан Три Сестры (мыс Ключевой) (дата отбора 04.08.2017 г.)							
КО-54	Ручей	45° 55.30	149° 51.00	10.6	3.64	180	0.46
КО-55	Ручей	45° 55.36	149° 50.99	12.6	3.62	182	0.66
КО-56	Источник	45° 55.38	149° 51.00	27.3	2.56	244	2.24
КО-57	Источник	45° 55.40	149° 51.04	30.2	2.43	253	2.67
КО-58	Источник	45° 55.56	149° 51.06	39.3	2.29	270	2.90
КО-59	Источник	45° 55.56	149° 51.06	33.4	2.83	235	2.45
КО-60	Источник	45° 55.52	149° 51.05	45.3	2.31	270	3.12
КО-61	Источник	45° 55.49	149° 51.05	45.0	н. о.	н. о.	н. о.
Вулкан Берга (дата отбора 05–06.08.2017 г.)							
КО-62	Марьинский 1	46° 04.67	150° 03.78	22.2	3.48	195	2.70
КО-63	Марьинский 2	46° 04.74	150° 03.75	25.2	3.58	194	3.50
КО-64	Ручей Марья (под водопадом)	46° 04.72	150° 03.74	15.8	4.02	165	2.09
КО-65	Ручей Марья (устье)	46° 05.32	150° 02.93	15.1	3.65	182	2.13
КО-66	Ручей Дарья (устье)	46° 05.66	150° 03.90	13.6	3.77	176	1.77
КО-67	Ручей 1	46° 05.51	150° 03.48	8.1	5.15	58	1.06
КО-68	Ручей 2	46° 05.49	150° 03.43	8.2	4.57	134	1.20
КО-69	Ручей 3	46° 05.31	150° 03.15	8.0	7.17	9.4	0.18
Ур-01**	Источники в русле р. Марья выше водопада	46° 04.33	150° 03.41	31.0	н. о.	н. о.	н. о.
Ур-02**	Вода из воронки взрыва у экструзивного купола	46° 03.27	150° 04.01	15.0	н. о.	н. о.	н. о.
Ур-03**	Источники в истоках р. Марья	46° 04.05	150° 03.56	39.3	н. о.	н. о.	н. о.

Примечание. н. о. – не определялось; \* – отбор проб Л.В. Котенко; \*\* – отбор проб И.В. Чаплыгин.

ского комплекса верхнеплейстоценового и голоценового возраста, преимущественно андезитового состава. Экструзивный купол представлен также андезитами. Фундаментом вулкана служат отложения рыбаковской свиты (N<sub>1-2rb</sub>), представленные осадочно-вулканогенными и вулканогенными породами основного и среднего состава (базальты, андезибазальты, андезиты и дациандезиты) [Государственная ..., 2001]. Постройка вулкана вмещает гидротермальную систему<sup>1</sup>, поверхностные проявления которой представлены теплыми источниками, вытекающими на разном удалении от экструзивного купола. Непосредственно у его северного подножия, на водораздельной площадке истоков дренирующих кальдеру рр. Марья и Дарья, расположен первый термальный источник (см. рис. 1, т. Ур-3). Он заметен с большого расстояния из-за желтой окраски осадка, состоящего из аморфной серы, выпадающей при выходе вод

на поверхность. Дебит источника не превышает 6–7 л/с. Температура воды составляет 39.3°C, pH = 3.07.

Ниже по течению, в крутых бортах истоков обеих рек на высоте до 1–3 м от уреза воды находятся источники, формирующие многочисленные ручейки, стекающие в основные русла рек. Выход термальных вод на поверхность сопровождается интенсивным осадкообразованием железосодержащих минералов, формирующих каскады охристого цвета. Расходы термальных ручьев колеблются от 2 до 10 л/с, pH = 3.4–3.6, температура от 24 до 31°C.

Реки Марья и Дарья в своем среднем течении обрываются 170-метровыми водопадами, у подножия которых из-под лавовых стен вытекают термальные источники, по физико-химическим показателям близкие к источникам верхней группы. Источник Марьинский (названия источни-

ков даются в соответствии с отчетом<sup>1</sup>) расположен на правом берегу одноименной реки (см. рис. 1, т. КО-62). Дебит его составляет 10–15 л/с,  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.4$ . Сформированный разгрузкой ручей через ~500 м от истока впадает в р. Марья. Разгрузка также сопровождается осаждением железосодержащих минералов, в первую очередь оксид гидроксидов железа (ферригидрит). В осадках источника Марьянский, впервые для Курильских островов, нами обнаружен железо-оксигидроксисульфатный минерал швертманнит ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Осаждение этого минерала из железосодержащих кислых сульфатных вод контролируется  $\text{pH}$ . Он начинает выпадать в осадок вместе с гидроокислами железа при  $\text{pH} > 3$  и более типичен для вод рудников, где и был впервые идентифицирован в начале 1990-х гг. [Jonsson et al., 2005]. Швертманнит был также обнаружен в осадках термальных источников вулкана Копауэ (Аргентина) [Augusto, Varekamp, 2016].

Источник Дарьинский расположен также под водопадом на левом склоне ущелья р. Дарья. Линейная разгрузка, состоящая из нескольких отдельных выходов, осуществляется на небольшой, шириной 10–12 м, площадке, на высоте 15–17 м над урезом воды из-под осыпных отложений. Согласно отчету<sup>1</sup>, температура воды варьирует от  $14.5$  до  $26.5^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}$  изменяется от 3.9 до 4.6. Суммарный дебит выходов ~5 л/с.

Протяженность р. Марья и р. Дарья составляет 3 и 3.4 км соответственно. Они впадают в Охотское море на расстоянии около 1 км друг от друга. Разделяет реки толща обвально-осыпных отложений мощностью до 50 м. Общий перепад высот от истока до устья – 600 м. Вдоль всего русла р. Марья на песчаных берегах заметен тонкий слой рыхлого железистого осадка бурой окраски. При смешении морских и речных вод образуются мутные шлейфы, шириной от 20 до 50 м, в зависимости от приливных и ветровых течений. Эти шлейфы также хорошо видны на спутниковых снимках (например, Google Earth).

Часть термальных вод просачивается сквозь толщу рыхлых отложений, разделяющих реки, и выходит в пляжной зоне в междуречье в виде нескольких кислых ручьев.

### *Вулкан Три Сестры*

Потухший вулкан Три Сестры расположен в центральной части острова на западном побережье. Вулканический массив представляет собой короткий хребет, вытянутый в северо-восточном направлении (см. рис. 1) и значительно расчлененный эрозийными долинами. Вершинная часть представлена тремя разрушенными конусами. На западном склоне южного конуса на высоте ~600 м имеется взрывная воронка диаметром

~600 м с экстррузивным куполом относительной высотой до 100 м в центральной части. Северо-западная часть воронки занята потухшим сольфатарным полем площадью около  $0.05 \text{ км}^2$ , ярким пятном выделяющимся среди сплошной растительности (“Старое сольфатарное поле”, см. рис. 1, врезка 2). Период деятельности вулкана Три Сестры относится к позднему плейстоцену—раннему голоцену [Горшков, 1967]. Вулкан сложен лавами дациандезитов и андезитов, перемежающимися горизонтами рыхлых пемзовых брекчий и маломощными прослоями пемзовых туфов в нижней части разреза [Государственная ..., 2001].

Выходы кислых термальных вод находятся у западного подножия вулкана на берегу Охотского моря у мыса Ключевой. Эти источники впервые были посещены и описаны О.Н. Толстихиным в 1951 г. В 2017 г., спустя 66 лет, авторы данной статьи исследовали эти источники повторно. Источники мыса Ключевого представляют собой линейную разгрузку безнапорных вод протяженностью 380 м в береговом обрыве на контакте субгоризонтально залегающих пемзовых брекчий роковской свиты с дислоцированными туффитами рыбаковской свиты [Государственная ..., 2001].

Дебиты отдельных выходов достигают 1–2 л/с, при общей видимой разгрузке 20–30 л/с. Максимальная измеренная температура воды составила  $50^\circ\text{C}$ , минимальный измеренный (лабораторный)  $\text{pH} = 2.1$ . Выходы термальных вод на поверхность сопровождаются интенсивным отложением светло-желтого осадка, представленным кашеобразной самородной серой. Вдоль всего водного потока развиваются термофильные водоросли. Один из источников (см. рис. 1, т. КО-56), расположенный в отдалении от основной группы, примерно на 10 м выше остальных выходов, каптирован и используется туристами для купания. Вода источника насыщена растворенными газами, которые выделяются в виде мелких пузырьков на дне и стенках искусственного водоема. Здесь же, у уреза воды на камнях за счет испарения отлагаются водорастворимые сульфатные соли, преимущественно бассанит, а также кристаллы самородной серы. Дно водоема и сток в пляжную зону покрыты серным осадком. В 200 м южнее этого источника по стенке береговых отложений с террасы стекает холодный ручей со слабокислой водой ( $\text{pH} = 4.2$ ), формирующий значительный плащ, сложенный ферригидритом.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения физико-химических параметров вод термальных источников и речных вод ( $\text{pH}$ , Eh, количество растворенных солей и температура,  $^\circ\text{C}$ ) проводились непосредственно в точках отбора проб с помощью портативного анализатора Multi 340i/SET немецкой фирмы WTW. Пробы

воды фильтровались на месте отбора через мембранный фильтр 0.45  $\mu$ . Пробы воды на микроэлементы подкислялись ультрачистой азотной кислотой. Для определения расхода водотоков использовался цифровой измеритель скорости потоков FP311 фирмы GlobalWater (США). Пробы сульфата на изотопный состав серы готовились в лаборатории осаждением  $BaSO_4$  из 1 л водной пробы 10%-м раствором  $BaCl_2$ .

Определение концентраций основных катионов и анионов ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) в водных пробах выполнялось авторами в ИВиС ДВО РАН на ионном хроматографе Metrohm 883. Анализы микроэлементов, включая редкоземельные элементы, выполнялись в ИГЕМ РАН (г. Москва) методом ICP-MS (Agilent 7500 CE).

Изотопный состав воды ( $\delta^{18}O$  и  $\delta D$ ) проанализирован в ИВиС ДВО РАН в лаборатории теплопереноса на приборе LosGatos (аналитик П.О. Воронин). Погрешность определения микроэлементов составляет  $\pm 5\%$ , изотопного состава  $\pm 0.2\%$  для  $\delta^{18}O$  и  $\pm 1\%$  для  $\delta D$  (относительно стандарта V-SMOW). Изотопный состав серы растворенного сульфата (из  $BaSO_4$ ) проанализирован в ГИН РАН (г. Москва) на масс-спектрометре DeltaV Advantage в комплексе с элементным анализатором FlashEA с погрешностью около 0.5%. Значения  $\delta^{34}S$  даны в промилле относительно стандарта V-CDT.

Минеральный состав осадков определялся в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН методами рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр XRD-7000 MAXima Shimadzu (Япония)), инфракрасной спектроскопии (инфракрасный Фурье-спектрофотометр IRAffinity-1, Shimadzu (Япония)) (аналитик М.А. Назарова) и на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 (аналитик О.М. Топчиева).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Химический и изотопный состав вод*

**Макрокомпонентный состав.** Общий химический состав термальных вод вулканов Берга и Три Сестры (мыс Ключевой) приведен в табл. 2.

Кислые (рН 3.1–3.4) термальные воды вулкана Берга имеют температуру в диапазоне от 22 до 39°C и минерализацию 2.3–2.5 г/л. Концентрации основных анионов  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$  достигают 1 и 0.5 г/л соответственно. Содержание фтора – до 3.7 мг/л. В катионном составе преобладает  $Ca^{2+}$ , со средней концентрацией ~320 мг/л. Содержание  $Mg^{2+}$  составляет 145 мг/л,  $Na^+$  – 180 мг/л. Отмечаются повышенные значения  $Al^{3+}$  (до 17 мг/л),  $Fe_{общ}$  (до 10 мг/л) и  $Mn$  (до 13 мг/л). Содержание  $SiO_2$  варьирует от 100 до 150 мг/л.

Реки Дарья и Марья ниже разгрузки приобретают схожий с источниками химический состав при меньшей минерализации (1.4–1.6 г/л) и температуре (14–15°C), более высоких значениях рН (до 3.9 в р. Дарья) (см. табл. 2).

Вода источников мыса Ключевой с температурой 27–45°C более кислая, по сравнению с источниками вулкана Берга, со значениями рН от 2.1 до 2.8 (см. табл. 1). Минерализация вод находится в диапазоне от 1 до 2 г/л. Преобладающими анионами, так же как и в источниках вулкана Берга, являются  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$  (см. табл. 2). Концентрации фтор-ионов находятся в пределах 0.7–1.5 мг/л. Основным катионом выступает  $Ca^{2+}$  с диапазоном концентраций 131–242 мг/л. Значения  $Na^+$  изменяются от 78 до 133 мг/л,  $Mg^{2+}$  – от 28 до 48 мг/л. Для источников характерны высокие содержания алюминия (до 15 мг/л), железа (до 14 мг/л) и марганца (до 4 мг/л). Концентрация  $SiO_2$  в водах достигает 165 мг/л.

Воды холодных ( $T = 10–12^\circ C$ ) ручьев, ограничивающие разгрузку с юга, также кислые (рН = 3.3–3.8), пресные (минерализация ~300 мг/л). Среди анионов преобладает сульфат-ион, а среди катионов  $Ca^{2+}$ .

**Микрокомпоненты.** Результаты микроэлементного анализа термальных вод о. Уруп приводятся в табл. 3.

Среди микрокомпонентов особую роль играют редкие щелочи (Li, Rb, Cs), щелочноземельные элементы (Sr, Ba) и редкоземельные элементы (РЗЭ), или лантаноиды, поскольку они служат хорошими индикаторами взаимодействия вода–порода [Peiffer et al., 2011; Kalacheva et al., 2016]. Основные сходства и различия в микрокомпонентном составе двух исследованных групп заключаются в следующем (см. табл. 3):

- концентрации редких щелочей, а также Sr, в кислых водах мыса Ключевой и вулкана Берга близки;
- обе группы источников объединяют сравнительно высокие концентрации Zn (>100 мкг/л);
- в воде источников мыса Ключевой несколько выше содержания бария, ванадия и мышьяка;
- в источниках вулкана Берга существенно выше концентрации элементов группы железа (Co, Ni) и концентрации редкоземельных элементов несмотря на то, что рН источников вулкана Берга примерно на единицу выше, чем рН источников мыса Ключевой.

**Изотопный состав вод.** Изотопный состав термальных и холодных вод, отобранных в пределах обеих групп источников, показан в табл. 2.

Для обеих групп источников характерен близкий изотопный состав воды. Диапазон значений  $\delta D$  составляет от –75 до –65‰,  $\delta^{18}O$  находится в

**Таблица 2.** Химический (мг/л) и изотопный (‰) состав термальных и поверхностных вод, разгружающихся в пределах построек вулканов Берга и Три Сестры (мыс Ключевой)

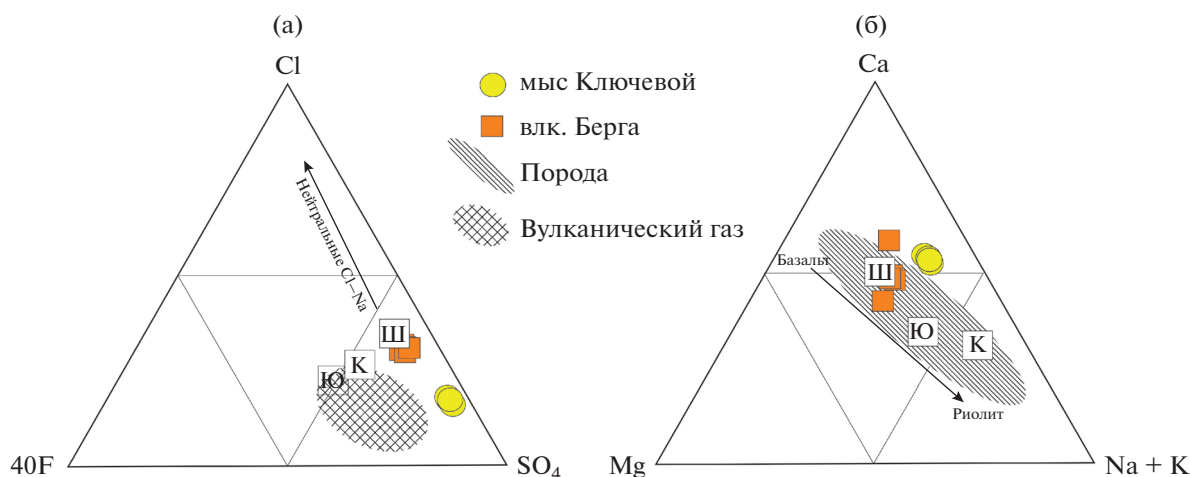
Проба	T, °C	pH <sub>лаб</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Mn	Fe <sub>общ</sub> *	Al*	B*	M, г/л	δD‰	δ <sup>18</sup> O‰	δ <sup>34</sup> S‰
Термальные и холодные воды вулкана Три Сестры (мыс Ключевой)																			
КО-54	10.6	3.3	16.4	1.7	18.1	6.6	5.9	18.8	150	0	65	0.29	0.09	4.73	0.03	0.29	-67.57	-9.97	н. о.
КО-55	12.6	3.8	28	3.4	26	10.0	0.1	35	166	0	73	0.7	<0.5	4.90	н. о.	0.35	н. о.	н. о.	н. о.
КО-56	27.3	2.6	78	10.5	131	28	0.7	131	526	0	118	2.7	5.46	10.9	0.75	1.06	-67.52	-9.88	+15.2
КО-57	30.2	2.6	92	12.4	161	33	0.9	162	745	0	104	3.2	5.2	10.7	н. о.	1.34	н. о.	н. о.	н. о.
КО-58	39.3	2.3	109	14.5	197	39	1.2	202	981	0	120	3.6	3.26	9.9	1.17	1.67	-67.10	-9.74	+17.9
КО-59	33.4	3.1	110	14.5	202	43	1.2	195	807	0	165	3.8	14.1	н. о.	н. о.	1.59	н. о.	н. о.	н. о.
КО-60	45.3	2.1	129	18.1	235	47	1.4	234	1091	0	114	4.1	5.93	13.7	1.42	1.91	-66.62	-9.67	н. о.
КО-61	45.0	2.8	133	18.8	242	48	1.5	238	1049	0	139	4.0	4.90	12.9	1.44	1.91	н. о.	н. о.	н. о.
У-1		2.5	108	13.8	195	38.7	1.3	201	1088	0	241	3.0	н. о.	н. о.	н. о.	1.89	-66.69	-10.14	н. о.
Термальные и холодные воды вулкана Берга																			
КО-62	22.2	3.4	176	21.5	313	142	3.7	505	1011	0	152	12.7	9.76	16.3	1.80	2.36	-68.91	-9.85	+21.6
КО-63	25.2	3.1	179	22.0	320	146	3.6	527	1097	0	151	12.4	3.26	16.5	1.82	2.48	-69.59	-9.97	н. о.
КО-64	15.8	3.6	99	12.2	192	80	1.7	258	532	0	93	6.1	0.60	12.9	н. о.	1.44	н. о.	н. о.	н. о.
КО-65	15.1	3.5	101	12.4	192	81	1.7	290	648	0	101	6.0	0.59	11.8	1.5	1.44	-69.15	-10.03	н. о.
КО-66	13.6	3.9	70	7.1	190	56	0.9	168	521	0	86	4.4	0.38	13.0	0.85	1.12	-70.86	-10.28	н. о.
КО-67	8.1	4.7	43	4.5	132	29.1	0.5	94	343	12	52	1.63	н. о.	10.8	н. о.	0.72	н. о.	н. о.	н. о.
КО-68	8.2	5.1	47	5.1	149	33	0.5	113	381	12	66	2.76	0.01	1.7	0.53	0.81	н. о.	н. о.	н. о.
КО-69	8.0	6.3	11.1	1.4	9.2	1.8	н. о.	17.4	17.2	24	24	<0.5	0.00	0.07	0.01	0.11	-72.60	-10.61	н. о.
Ур-01	31.0	3.2	192	23.4	339	155	3.32	548	1074	0	н. о.	12.1	4.36	20.0	3.17	2.35	-69.19	-9.95	н. о.
Ур-02	15.0	3.6	1.6	0	16.1	0	0.03	0	92	0	н. о.	<0.5	0.10	4.0	0.02	0.11	-69.00	-9.87	н. о.
Ур-03	39.3	3.1	179	20.3	280	176	1.8	545	1112	0	н. о.	12.4	7.62	19.0	2.76	2.30	-58.17	-8.93	н. о.

Примечание. н. о. — не определялось; \* — определения методом ICP-MS.

Таблица 3. Микроэлементный состав термальных и поверхностных вод (мкг/л)

элементы	Мыс Ключевой										Вулкан Берга					
	КО-54/17	КО-56/17	КО-58/17	КО-60/17	КО-61/17	КО-62/17	КО-63/17	КО-65/17	КО-66/17	Ур-01/17	Ур-03/17					
Li	6.7	40	55	66	65	78	81	43	28	88	61					
Rb	4.2	29	42	51	51	83	86	47	28	97	94					
Cs	0.57	5.5	8.5	10	11	7.9	7.9	4.4	2.0	8.7	8.3					
Be	0.169	0.41	0.52	0.64	0.59	0.95	0.96	0.56	0.44	1.2	0.55					
Sr	81	291	379	463	476	454	465	283	266	531	266					
Y	3.6	18	22	27	27	46	47	26	30	50	45					
Mo	0.16	0.19	0.22	0.24	0.26	0.26	0.28	0.23	0.19	0.38	0.42					
Cd	0.54	0.40	0.34	0.12	0.29	0.51	0.62	0.41	0.43	0.65	0.33					
Sb	0.28	0.54	0.29	0.27	0.28	0.39	0.16	0.13	0.15	0.05	0.20					
Ba	13	20	25	32	35	12	12	11	11	16	13					
Pb	4.0	2.3	2.9	4.0	6.3	1.7	1.6	2.4	2.9	1.7	4.4					
P	3.1	91	99	155	156	263	-	2.5	3.1	7.1	84					
Sc	0.62	7.2	9.0	13	12	4.4	4.6	3.2	1.2	6.7	5.7					
Ti	0.07	1.0	0.70	0.35	1.8	0.91	0.04	0.26	0.12	0.97	0.51					
V	0.04	32	40	59	55	0.46	0.06	0.04	0.03	0.72	92					
Cr	1.0	1.6	0.93	1.5	1.6	0.41	0.42	0.78	1.0	0.80	2.1					
Co	0.93	2.1	0.52	0.65	0.74	8.0	8.2	6.6	14	8.0	0.29					
Ni	0.52	0.86	0.29	0.40	0.28	2.4	2.5	2.3	4.0	2.9	0.71					
Cu	2.8	4.8	0.82	3.8	0.57	6.8	7.0	9.3	37	11	0.67					
Zn	33	91	107	133	129	131	140	90	61	178	49					
Ga	0.01	2.8	4.9	6.6	7.3	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.11					
Ge	0.075	1.5	2.3	2.7	2.8	0.25	0.17	0.89	0.86	1.7	5.3					
As	1.1	4.5	6.6	5.4	6.8	1.5	3.3	0.02	1.0	0.52	1.5					
Se	0.99	3.2	2.0	15.15	2.3	25	18	0.02	0.30	2.3	1.3					
Br	42	140	179	192	194	645	643	389	202	757	776					
La	0.70	1.3	1.1	1.6	1.7	2.3	2.4	1.7	3.4	2.7	2.8					
Ce	2.1	3.7	3.3	4.4	4.6	8.6	9.1	6.3	13	11	10					
Pr	0.34	0.64	0.63	0.81	0.82	2.0	2.0	1.2	2.3	2.2	2.3					
Nd	1.7	3.7	3.7	4.7	4.8	13	13	8.2	13	15	14					
Sm	0.47	1.5	1.7	2.1	2.1	5.3	5.4	3.1	4.3	5.7	4.9					
Eu	0.13	0.53	0.59	0.77	0.75	1.2	1.3	0.69	0.78	1.3	0.84					
Gd	0.52	2.0	2.5	3.0	3.0	6.5	6.5	3.2	4.2	5.8	5.0					
Tb	0.11	0.47	0.60	0.73	0.74	1.3	1.3	0.76	0.95	1.4	1.2					
Dy	0.66	3.1	4.0	4.8	5.0	8.0	8.1	4.4	5.2	8.2	6.7					
Ho	0.14	0.67	0.84	1.0	1.0	1.6	1.7	0.91	1.1	1.7	1.4					
Er	0.45	2.0	2.5	3.0	3.1	4.9	4.9	2.6	3.0	5.0	4.1					
Tm	0.06	0.26	0.31	0.39	0.38	0.63	0.63	0.34	0.36	0.65	0.52					
Yb	0.44	1.6	2.0	2.3	2.3	4.0	4.0	2.2	2.2	4.2	3.3					
Lu	0.07	0.25	0.28	0.33	0.34	0.61	0.61	0.32	0.32	0.64	0.51					
ΣPЗЭ	7.84	21.77	23.96	29.98	30.62	60.09	61.21	35.83	53.82	64.99	58.59					





**Рис. 2.** Весовое соотношение анионов (а) и катионов (б) в термальных водах о. Уруп. Для сравнения на диаграмме для анионов (а) показаны составы высокотемпературных вулканических газов [Таран et al., 2018], на диаграмме для катионов (б) – области составов известково-щелочных вулканических пород [Войткевич и др., 1990]. Буквами обозначены средние составы некоторых кислых  $\text{SO}_4\text{--Cl}$  вод Курильских о-вов (Ш – ЦЭК вулкана Синарка, о. Шиашкотан; Ю – Верхне-Юрьевские источники, о. Парамушир; К – Кипящая речка, о. Итуруп, по [Kalacheva et al., 2015, 2016; Таран и др., 1996]).

интервале 9.5...–10.5‰. При этом составы источников мыса Ключевой незначительно изотопно утяжелены по сравнению с источниками вулкана Берга.

Изотопный состав серы растворенного сульфата больше обогащен тяжелым изотопом в воде источников вулкана Берга ( $\delta^{34}\text{S}\text{--SO}_4 = +21.6\text{‰}$ ), чем растворенный сульфат источников мыса Ключевой ( $\delta^{34}\text{S}\text{--SO}_4 = +17.9$  и  $+15.2\text{‰}$ ) (см. табл. 2).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Геохимия вод: макрокомпоненты*

Термальные воды вулканов Берга и Три Сестры (мыс Ключевой) – типичные кислые сульфатно-хлоридные вулканические воды, широко распространенные в районах островодужного вулканизма. Как правило, разгрузка этих вод осуществляется на склонах активных вулканов. Особенности формирования и геохимии вод этого типа подробно описаны в работе [Таран, Kalacheva, 2020].

Несмотря на то, что источники вулкана Берга и мыса Ключевой похожи по химическому составу, каждая из групп несколько отличается от другой отношениями основных компонентов. Относительные составы анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) и катионов ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) для обеих групп источников показаны на треугольных диаграммах (рис. 2а, б). В обеих группах преобладает  $\text{SO}_4^{2-}$  над  $\text{Cl}^-$ , но при примерно равном содержании сульфат-ионов, в источниках вулкана Берга в два

раза выше содержание хлор-ионов (см. рис. 2а). Для сравнения на рисунках показаны также средние составы нескольких сульфатно-хлоридных кислых источников других островов Курильской дуги. Это Верхне-Юрьевские источники северо-западного склона вулкана Эбеко (о. Парамушир) [Kalacheva et al., 2016], Кипящая речка у подножия вулкана Баранского (о. Итуруп) [Таран и др., 1995] и средний состав кислых источников центрального экструзивного купола (ЦЭК) вулкана Синарка (о. Шиашкотан) [Kalacheva et al., 2015].

Кроме того, на диаграммах показаны области составов вулканических пород (катионы) и высокотемпературных вулканических газов (анионы) по данным, использованным в работе [Таран, Kalacheva, 2020]. Верхне-Юрьевские источники и главный выход Кипящей речки разгружают высокоминерализованные ультракислые ( $\text{pH} < 2$ ) воды, и их анионный состав ложится ближе к области составов вулканических газов, подтверждая механизм образования этого типа вод, предложенный В.В. Ивановым [Иванов, 1960] – растворение вулканических газов в грунтовых водах. Воды вулканов о. Уруп более разбавленные и менее кислые ( $\text{pH} > 2.5$ ). Концентрации  $\text{F}^-$  в исследуемых водах близки к данным по о. Шиашкотан, но существенно ниже, чем в более кислых и минерализованных водах вулканов Эбеко и Баранского. Потеря фтора может происходить в результате осаждения флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) или гидроксилсодержащих минералов, в состав которых входит фтор, на пути к разгрузке на поверхности.

Катионный состав источников обеих групп (см. рис. 2б) в основном отвечает изохимическо-



му растворению вулканической породы. Вмещающие породы представлены преимущественно андезитами. Средний известково-щелочной (островодужный) андезит имеет 7.2% CaO, 3.2% Na<sub>2</sub>O и 1.3% K<sub>2</sub>O [Войткевич и др., 1990]. То есть преобладающим катионом является кальций, что находит отражение в составе термальных вод. Такое распределение характерно для большинства кислых вулканических вод с pH < 4 (например, [Tagan, Kalacheva, 2020] и ссылки в этой работе).

На рис. 3 показаны корреляции между содержаниями анионов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup>) и катионов (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) в воде исследуемых источников. Концентрации основных катионов достаточно хорошо коррелируют с концентрациями анионов, образуя более или менее отличающиеся линии смешения для каждой из групп. Если в анионном составе группы источников отличается соотношением SO<sub>4</sub>/Cl, то главное различие в катионном составе между источниками вулкана Берга и мыса Ключевой — относительно более высокое содержание магния, что особенно ясно видно на корреляционном графике Mg—SO<sub>4</sub> (см. рис. 3д).

Такое поведение анионов и катионов означает, что воды обеих групп источников сформированы из единых “материнских” растворов, разбавленных метеорными водами. Эти первичные растворы несколько различаются, особенно отношениями Cl/SO<sub>4</sub>, Cl/Mg и SO<sub>4</sub>/Mg (см. рис. 2а, 3б, д), но в целом похожи друг на друга.

Повышенные концентрации марганца, наблюдаемые в водах источников мыса Ключевой (см. табл. 2), характерны для кислых SO<sub>4</sub>—Cl термальных вод Курильских островов. Это отмечено нами ранее в Верхне-Юрьевских источниках (до 10.2 мг/л) [Kalacheva et al., 2016], в водах вулкана Синарка [Kalacheva et al., 2015] и других. Возможно, высокие содержания его связаны с тем, что при слабой способности марганца к комплексообразованию, низкий pH (<3) способствует удержанию и концентрированию его в водном растворе. Проблема генезиса марганца в кислых водах Курильских островов может стать предметом отдельного исследования, выходящего за рамки данной статьи.

#### *Геохимия вод: микрокомпоненты*

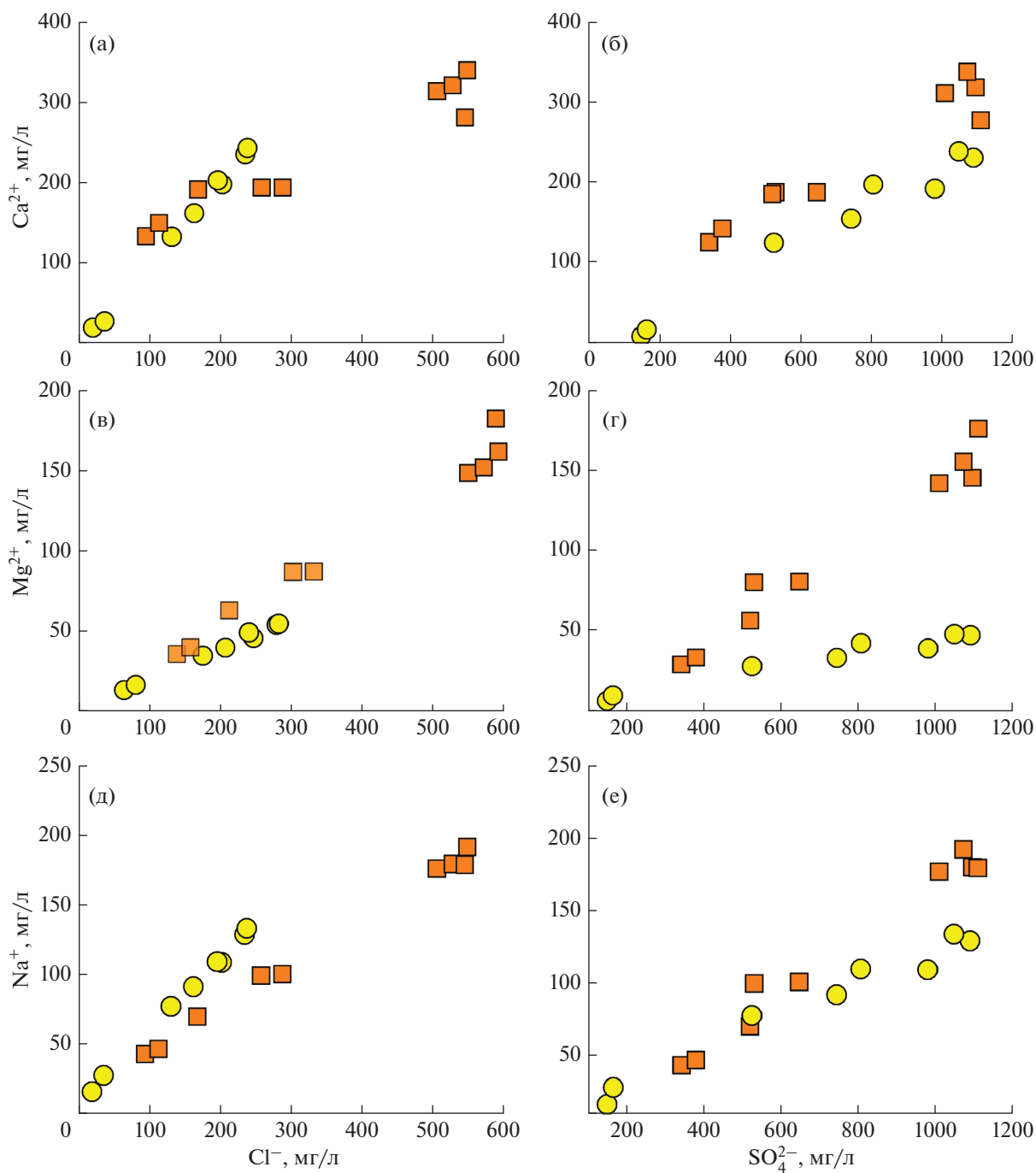
Поведение редких щелочей (Li, Rb, Cs) и щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba) в кислых термальных водах вулкана Берга и мыса Ключевой показано на рис. 4, где области составов пород построены по данным для андезитов о. Уруп из монографии [Авдейко и др., 1992]. Концентрации редких щелочных элементов, в отличие от щелочноземельных, контролируются растворе-

нием породы. Это хорошо видно на рис. 4а — точки составов (Li, Rb, Cs) кислых вод о. Уруп и других Курильских островов ложатся в область составов пород. Точки для щелочноземельных элементов вод о. Уруп располагаются далеко от области состава пород — они значительно обогащены кальцием относительно Sr и Ba. По-видимому, это связано с осаждением целестина (SrSO<sub>4</sub>) и барита (BaSO<sub>4</sub>) до выхода вод на поверхность (см. рис. 4б). Точки относительных составов щелочноземельных элементов в водах Верхне-Юрьевских источников (о. Парамушир) и Кипящей речки (о. Итуруп) располагаются ближе к области составов пород. Для сравнения, на рис. 4 показаны также относительные концентрации редких щелочных и щелочноземельных элементов в нейтральных хлоридно-натриевых прибрежных источниках о. Шиадоктан. Редкие щелочные элементы в этих водах обогащены литием, по сравнению с породой, а точки для щелочноземельных элементов ложатся близко к составу морской воды [Kalacheva et al., 2015].

Среди микрокомпонентов термальных вод индикаторным показателем может служить также бром. В морской воде отношение Cl/Br = 285 [Войткевич и др., 1990]. В конденсатах высокотемпературных вулканических газов это отношение варьирует в достаточно широких пределах, но всегда существенно выше морского [Tagan et al., 2018]. Соотношение между Cl, Br и B в водах источников показано на рис. 5. Точки составов для обеих групп источников о. Уруп на диаграмме Br—Cl ложатся в область вулканических газов, что, вместе с диаграммой относительных концентраций главных анионов (см. рис. 2а), еще раз подтверждает механизм образования этих вод за счет частичного растворения магматических газов в грунтовых водах. В западной литературе для этого механизма принят термин “scrubbing”, т.е. “очистка”. Газоочистители, скрубберы, широко используются в химической технологии. Таким образом, грунтовые воды в соответствующих условиях “очищают” магматические газы от кислых компонентов [Symonds et al., 2001]. Поведение бора сложнее: в вулканических газах относительные концентрации бора значительно ниже, весовое отношение Cl/B обычно выше 600. Следовательно, часть бора попадает в раствор из измененных вмещающих пород. Более подробно о систематике бора в термальных водах написано в работах [Bernard et al., 2011; Begue et al., 2017 и др.].

Поведение микроэлементов в водах различных типов часто рассматривают в терминах коэффициентов распределения элементов между вмещающей породой и раствором (см. например, [Pokrovski et al., 2013; Peiffer et al., 2011]). Коэффициенты распределения определяются как:

$$F_i = (C_i/E)_{\text{проба}} / (C_i/E)_{\text{порода}}, \quad (1)$$



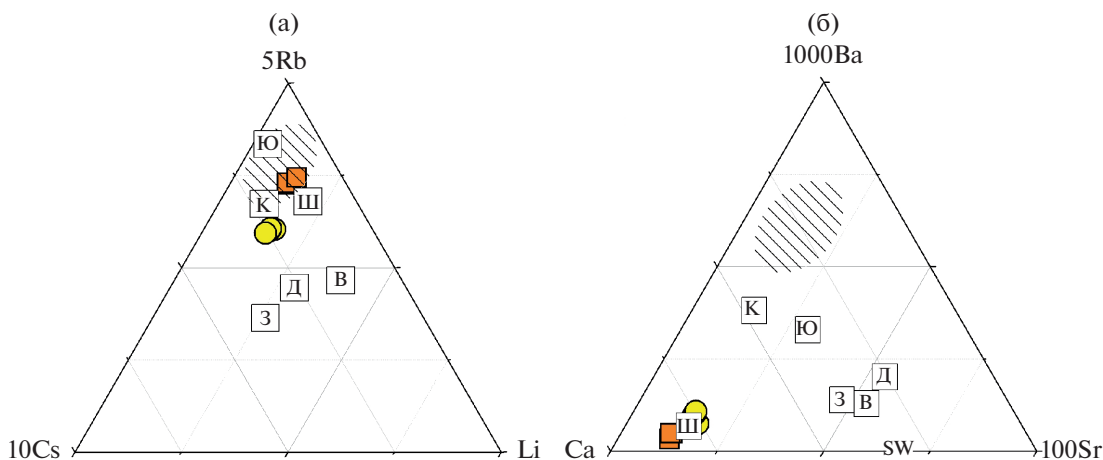
**Рис. 3.** Линии смешения, как корреляция между анионами и катионами в термальных водах о. Уруп (обозначения здесь и далее см. рис. 2).

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го элемента,  $E$  – нормирующий элемент.

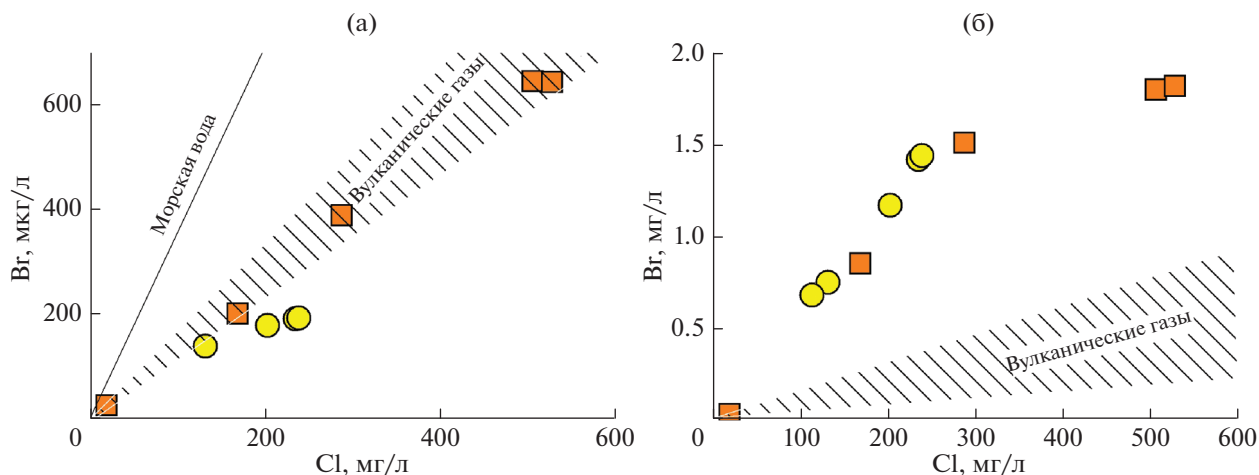
В качестве нормирующего элемента в нашем случае взят наиболее подвижный натрий, широко применяемый для построения подобных диаграмм. В качестве вмещающей породы – андезит вулкана Берга, по [Авдейко и др., 1992]. Для элементов, отсутствующих в этой подборке, взяты

концентрации для среднего островодужного андезита из работы [Войткевич и др., 1990].

На рис. 6 значения коэффициентов распределения упорядочены по их убыванию в водах мыса Ключевой. Хорошо видно, что для этих вод и вод вулкана Берга в целом характерно схожее распределение элементов, подтверждающее схожесть пород в обеспечении элементной нагрузки этих



**Рис. 4.** Редкие щелочи (а) и щелочноземельные элементы (б) в термальных водах вулкана Берга и мыса Ключевой. Относительные доли – в весовых единицах. SW – морская вода. Остальные обозначения см. рис. 2. Показаны также составы нейтральных Cl–Na вод: береговые источники о. Шиащкотан (Д – Дробные, В – Водопадные, З – Закатные, по [Kalacheva et al., 2015]).



**Рис. 5.** Соотношение между концентрациями хлора и брома (а) и хлора и бора (б) в термальных водах вулкана Берга и мыса Ключевой. Заштрихованная область примерно отвечает отношениям Cl/Br и Cl/B в конденсатах вулканических газов (см. текст).

термальных вод. Форма распределения является типичной для кислых вод: выделяется более или менее горизонтальный участок со значениями  $F_i$ , близкими к 1, т.е. к линии полного растворения породы. Чем ниже pH раствора, тем протяженнее этот участок. Ближе всего к этой линии располагаются точки данных по породообразующим (и редким) щелочным и щелочноземельным элементам. Это подтверждает уже рассмотренное выше поведение этих элементов в терминах треугольных диаграмм (см. рис. 4), а также поведение Sr и Ba (потеря за счет осаждения целестина и барита), точки для которых ложатся заметно ниже линии  $F_i = 1$ . Заметно выше единицы ложатся точки только для Se, В и Br. Повышенные кон-

центрации селена могут быть связаны с образованием сульфидных фаз и последующим их вторичным растворением в кислой воде. При этом более низкие концентрации этого элемента в термальных водах вулкана Берга, возможно, вызваны осаждением его вместе с Fe-содержащими осадками при выходе вод на поверхность. Источником высокоподвижных В и Br, как было показано выше, являются вулканические газы, формирующие анионный состав вод, а также (в случае бора) дополнительное поступление из вмещающих измененных пород.

Поведение редкоземельных элементов в воде источников вулкана Берга и мыса Ключевой характеризуется рядом особенностей, связанных,

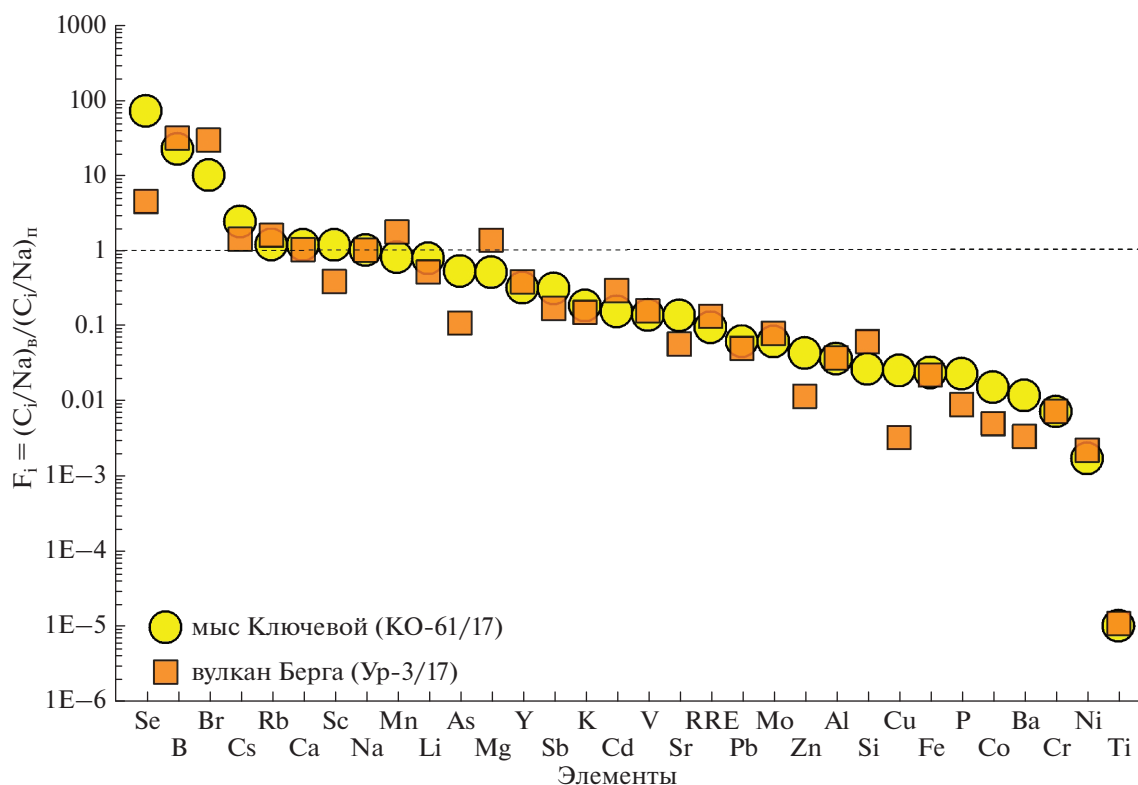


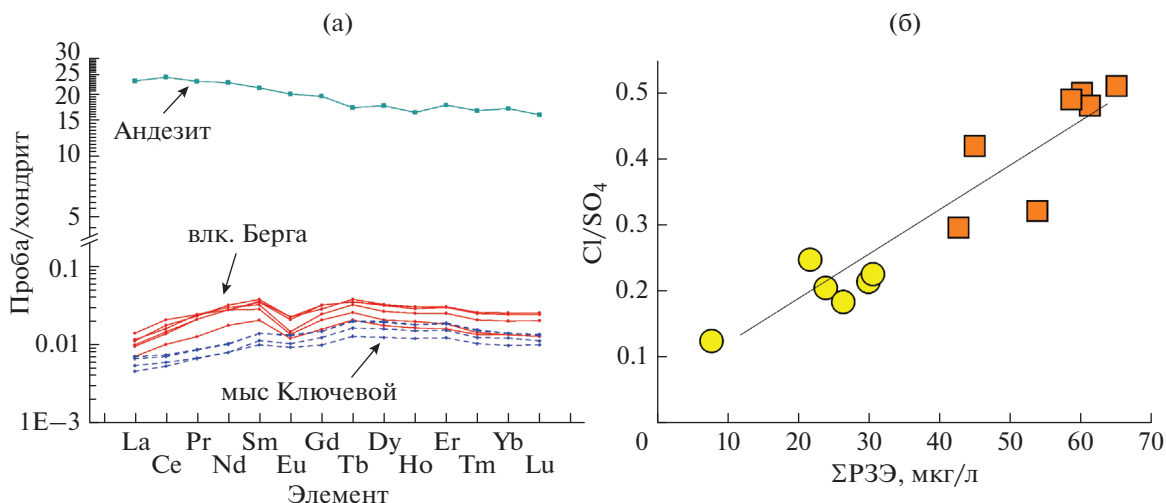
Рис. 6. Коэффициенты распределения элементов, нормированные по Na для кислых термальных вод о. Уруп.

по нашему мнению, как с различиями в условиях разгрузки этих вод, так и с химическими свойствами РЗЭ, т.е. в их склонности к комплексообразованию. Распределения РЗЭ в воде источников, а также в среднем андезите фронтальной зоны Курильских островов [Авдейко и др., 1992], нормированные по хондриту [McDonough, Sun, 1995], показаны на рис. 7а. Из этого рисунка следует, что форма распределений для двух групп существенно различается. Если для источников мыса Ключевой эти профили однородны и показывают незначительное обеднение легкими РЗЭ, то профили для источников вулкана Берга имеют так называемый “gull wing shape” (форма крыльев чайки) [Wood, 2003], т.е. наряду с минимумом европия показывают обеднение как легкими, так и тяжелыми РЗЭ. Отсутствие минимума Eu в одном случае и присутствие в другом, по нашему мнению, связано с различиями в pH и с условиями осаждения гидроокислов железа. Источники вулкана Берга имеют  $\text{pH} > 3$  и обильно осаждают гидроокислы железа, что связано с окислением  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом воздуха при выходе вод на поверхность. При  $\text{pH} < 3$  гидроокислы  $\text{Fe}^{3+}$  не образуются и, соответственно, не осаждаются, т.е. окислительный барьер в большой степени, помимо концентраций железа и кислорода, контролируется pH раствора. При осаждении  $\text{Fe}^{3+}$ , видимо, сооса-

ждается больше  $\text{Eu}^{3+}$ , чем других РЗЭ, что приводит к обеднению европия в растворе [Wood, 2003]. Небольшая потеря при этом легких и тяжелых РЗЭ, вероятно, связана с осаждением других минералов. Различные сценарии поведения редкоземельных элементов в кислых и ультракислых водах рассматриваются в работах [Gammons et al., 2005; Varekamp, 2015].

Содержание РЗЭ в природных растворах в сильной степени зависит от их pH. Чем он ниже, тем выше степень растворения вмещающей породы, и, следовательно, выше концентрация РЗЭ [Kalacheva et al., 2015, 2016]. Однако известны случаи, когда при равных pH концентрации РЗЭ различаются на порядки. При прочих равных условиях концентрация РЗЭ растет с увеличением концентрации хлор-ионов в воде [Peiffer et al., 2011]. По-видимому, этот эффект реализуется и в нашем случае. В кислых водах о. Уруп наблюдается линейная зависимость концентрации суммы РЗЭ от отношения  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  (см. рис. 7б).

При этом pH источников вулкана Берга почти на единицу выше pH источников мыса Ключевой (см. табл. 1), и, по общепринятым эмпирическим правилам, в источниках вулкана Берга концентрация растворенных РЗЭ должна быть ниже. Вероятнее всего, при прочих равных условиях, с ростом ионной силы раствора растет степень ком-



**Рис. 7.** РЭЭ в термальных водах о. Уруп.

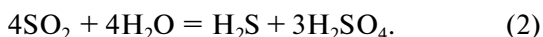
а – нормированные по хондриту профили РЭЭ в термальных водах о. Уруп. Показано также распределение РЭЭ в среднем андезите фронтальной зоны Курильских островов, по [Авдейко и др., 1992]; б – соотношение между Cl/SO<sub>4</sub> и суммой РЭЭ в термальных водах о. Уруп.

плексообразования РЭЭ, приводящая к росту растворимости. Для объяснения этого эффекта необходимы дополнительные исследования.

#### Изотопный состав вод

На графике зависимости  $\delta D$  от  $\delta^{18}O$  (рис. 8) все опробованные воды вулкана Берга и мыса Ключевого компактно группируются между глобальной линией метеорных вод (ГЛМВ) и линией локальных метеорных вод (ЛЛМВ), которая для Курильских островов лежит примерно на 5‰ выше мировой линии. Холодная вода небольшого озера, расположенного в воронке взрыва у южного подножия экструзивного купола вулкана Берга, имеет идентичный изотопный состав с термальными источниками, разгружающимися на берегах р. Марья. Таким образом, водное питание источников осуществляется только метеорными водами, а доля магматической компоненты, которая, судя по содержанию Cl<sup>-</sup>, не превышает 3%, не отражается на изотопном составе термальных вод.

Изотопный состав серы растворенного сульфата, +15.2 и +17.9‰ в водах источников мыса Ключевой и +21.6‰ в источниках вулкана Берга (см. табл. 2), типичен для сульфатно-хлоридных кислых вулканических вод ([Taran, Kalacheva, 2020] и ссылки в этой работе). Как показано в этой же работе, такие величины характерны для рекомбинации вулканического SO<sub>2</sub>, при которой образующийся сульфат, в зависимости от температуры рекомбинации, на 10–15‰ утяжелен по сравнению с исходным SO<sub>2</sub>:

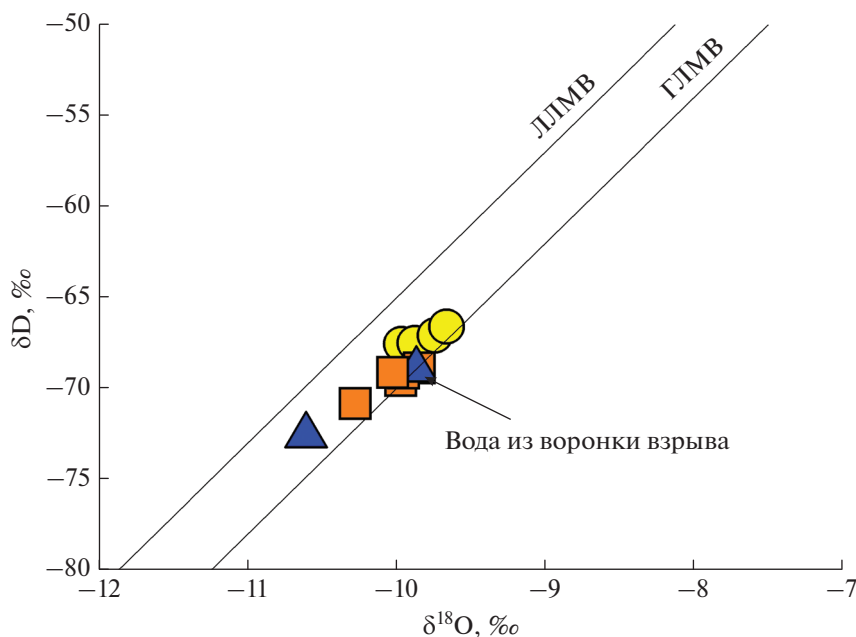


Наблюдаемые значения получаются, если для изотопного состава серы магматического SO<sub>2</sub> принять величину +6‰ – среднее островодужное значение [Taran et al., 2018].

#### Вынос магматических и породообразующих компонентов термальными водами

Используя гидрометрические данные основных водотоков, дренирующих термальные источники и их химический состав, можно оценить общую гидротермальную разгрузку магматических Cl и S, а также оценить химическую эрозию вулканических построек.

Общая характеристика и методика расчета выноса магматических летучих гидротермальными системами Курильских островов приведены в работе [Taran, Kalacheva, 2019]. Поверхностный сток с кальдеры вулкана Берга осуществляется в Охотское море. Основными дренирующими водотоками, как упоминалось выше, являются рр. Марья и Дарья (см. рис. 1). Химические составы их вод в устьях представлены в табл. 2. В этой же таблице приведен состав небольшого пресного ручья, впадающего в р. Марья недалеко от устья (точка КО-69, см. также рис. 1). Концентрации хлор- и сульфат-ионов в этом ручье имеют близкие и весьма высокие значения, 17.4 и 17.2 мг/л соответственно. Это может быть обусловлено как влиянием моря и попаданием в осадки значительной доли морского аэрозоля, так и термальным стоком, поскольку ручей находится также внутри кальдеры. Поэтому в качестве фоновых значений мы будем использовать максимальные пороговые значения в 5 мг/л, определенные для



**Рис. 8.** Изотопный состав всех типов вод о. Уруп. Линия локальных метеорных вод, согласно [Чешко, 1994]. Глобальная линия метеорных вод, согласно [Craig, 1961].

поверхностных вод Курильских островов [Таган, Kalacheva, 2019]. Измеренный расход р. Марья в устье составил 242 л/с при концентрации хлор-иона 287 мг/л и сульфат-иона 648 мг/л. Следовательно, с учетом фоновых содержаний, ежесекундно в Охотское море поступает 68 г хлора и 156 г сульфата или 5.9 и 13.4 т/сут соответственно. Концентрации рассматриваемых компонентов в устье р. Дарья – 168 мг/л ( $\text{Cl}^-$ ) и 522 мг/л ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) при расходе в 219 л/с, что в пересчете дает 3.1 и 9.9 т/сут соответственно.

Таким образом, общий гидротермальный вынос системой вулкана Берга составляет 9.0 т/сут Cl и 23.3 т/сут  $\text{SO}_4$ . Величина ошибки не менее 15% (погрешность при определении расходов поверхностных водотоков). Эти данные сопоставимы с результатами, полученными для вулкана Синарка (о. Шиашкотан) (34 т/сут  $\text{SO}_4$  и 9.7 т/сут Cl) [Kalacheva et al., 2015], но значительно ниже, чем вынос серы и хлора гидротермальной системой вулкана Эбеко (о. Парамушир) (~250 т/сут  $\text{SO}_4$  и 82 т/сут Cl [Kalacheva et al., 2016]).

Источники мыса Ключевого разгружаются на Охотоморском побережье острова в непосредственной близости к прибойной зоне. Не формируя общего водотока, отдельными короткими ручейками они стекают непосредственно в море. Общий дебит источников, оцененный по наиболее крупным струям, составляет  $30 \pm 10$  л/с. Среднеарифметические концентрации (по данным 7 проб, см. табл. 2) хлор-иона составляют 195 мг/л, сульфат-иона – 898 мг/л. Следовательно, с уче-

том фоновых содержаний, ежесекундно в Охотское море поступает не менее  $5.8 \pm 1.9$  г хлора и  $27 \pm 9$  г сульфата или  $0.5 \pm 0.2$  и  $2.3 \pm 0.8$  т/сут соответственно.

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 +  $\text{SiO}_2$ ) поверхностными водотоками оказывает влияние на стабильность вулканических построек, а также на химический состав омывающих их морей и океанов. Средняя сумма растворенных веществ ( $\text{SiO}_2$ , Na, K, Ca, Mg,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ), определяющих катионный состав вод рр. Дарья и Марья составляет 448 мг/л, а общий расход – 460 л/с. Следовательно, ежесекундно с кальдеры вулкана Берга выносятся чуть более 200 г растворенных катионов (без учета влияния атмосферных осадков), что составляет 17.8 т/сут. Площадь распространения термальных вод ограничивается пределами постройки вулкана, а водосборная площадь рек – границами кальдеры, что в общей сумме не превышает 8–9 км<sup>2</sup>. Следовательно, химическую эрозию постройки вулкана Берга с участием термальных вод можно оценить в 700–800 т/км<sup>2</sup>/год. Это примерно на 30% меньше, чем оценки, полученные для вулкана Эбеко, по стоку р. Юрьева. Минимальная скорость общего химического выветривания (поверхностный сток + гидротермальный) для вулкана Эбеко (о. Парамушир) оценена нами в  $1095 \pm 200$  т/км<sup>2</sup>/год [Ка-



lacheva et al., 2019]. Высокие значения для обоих вулканов обуславливаются, преимущественно, гидротермальной составляющей, в среднем превышающей поверхностную (по продуктивности) более чем в 10 раз. К примеру, средняя эрозия речных бассейнов, вне зон современного вулканизма на о. Парамушир составляет  $64 \pm 20$  т/км<sup>2</sup>/год [Kalacheva et al., 2019]. Полученные данные носят предварительный характер и требуют дополнительных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

– Постройка активного вулкана Берга вмещает гидротермальную систему, поверхностные проявления которой сосредоточены в открытой на запад кальдере на разном удалении от экструзивного купола и представлены теплыми ( $T$  до 40°C) кислыми (рН 3.5–3.8)  $\text{SO}_4\text{—Cl}$  водами, в разной степени разбавленными метеорной водой. Разгрузка вод на поверхности сопровождается интенсивным осаждением железосодержащих минералов, преимущественно феррогидрита с примесью швертманнита.

– Источники мыса Ключевой у подножия вулкана Три Сестры разгружают более кислые (рН < 3)  $\text{SO}_4\text{—Cl}$  воды с температурой до 45°C. Разгрузка вод на поверхности сопровождается осаждением аморфной серы и сульфатсодержащих минералов.

– Изотопный состав вод обеих групп источников близок к составу локальных метеорных вод.

– Отношения концентраций основных катионов и микрокомпонентный состав отражают состав вмещающих пород. При этом источники вулкана Берга характеризуются явно выраженной негативной аномалией Eu в распределении редкоземельных элементов.

– Анионный состав, изотопный состав серы растворенного сульфата (от +15 до +21.5‰), а также отношения Cl/V и Cl/Vg указывают на участие магматических летучих в формировании этих вод.

– Общий измеренный гидротермальный вынос Cl и  $\text{SO}_4$  с вулкана Берга с учетом погрешности измерения расходов составляет  $9 \pm 1.3$  и  $23.3 \pm 3.4$  т/сут, источниками мыса Ключевой –  $0.5 \pm 0.2$  и  $2.3 \pm 0.8$  т/сут соответственно. Предварительно оцененная химическая эрозия постройки вулкана Берга с участием термальных вод составляет 700–800 т/км<sup>2</sup>/год.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны И.В. Чаплыгину, М.Л. Котенко и Л.В. Котенко за помощь при проведении полевых работ и отбор водных проб. Мы выражаем благодарность коллективу Аналитического центра ИВиС ДВО РАН, П.О. Воронину и

О.М. Топчиевой за выполнение отдельных видов аналитических исследований. Отдельные слова благодарности выражаем О.А. Лепокуровой и Г.А. Челнокову, замечания которых позволили улучшить статью.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдейко Г.П., Антонов А.Ю., Вольнец О.Н. и др.* Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги. М.: Наука, 1992. 528 с.
- 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.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаб 1 : 200000. Издание второе. Серия Курильская. Листы L-55-XVIII, XXIV (о. Уруп). Объяснительная записка. 2001. 156 с.
- Иванов В.В.* О происхождении и классификации современных гидротерм // Геохимия. 1960. № 5. С. 443–449.
- Калачева Е.Г. Таран Ю.А., Котенко Т.А. и др.* Гидротермальная система вулкана Менделеева, о. Кунашир, Курильские острова: геохимия и вынос магматических компонентов // Вулканология и сейсмология. 2017. № 5. С. 18–36.
- Ковтунович П.Ю., Лебедев В.А., Чернышев И.В. и др.* Хронология и эволюция магматизма острова Уруп (Курильский архипелаг) по данным К–Аг изотопного датирования и диатомового анализа // Тихоокеанская геология. 2004. № 6. С. 32–44.
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С.* Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 212 с.
- Новейший и современный вулканизм на территории России / Отв. ред. Н.П. Лаверов. М.: Наука, 2005. 604 с.
- Рыбин А.В., Чибисова М.В., Дегтярев А.В. и др.* Вулканическая активность на Курильских островах в XXI в. // Вестник ДВО РАН. 2017. № 1. С. 51–61.
- 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.
- Чешко А.Л.* Формирование основных типов термальных вод Курило–Камчатского региона по данным изотопных исследований (D, <sup>18</sup>O, <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He) // Геохимия. 1994. № 7. С. 988–1001.
- Agusto M., Varekamp J.* The Copahue volcanic-hydrothermal system and applications for volcanic surveillance // Copahue Volcano, Active Volcanoes of the World. Springer, 2016. P. 199–238.
- Bégué F., Deering C.D., Gravley D.M. et al.* From source to surface: tracking magmatic boron and chlorine input into the geothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2017. V. 346. P. 144–150.



- Bernard R., Taran Y., Pennisi M. et al.* Chloride and Boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): a model based on the existence of deep acid brine // *Appl. Geochem.* 2011. V. 68. P. 2023–2034.
- Gammons C.H., Wood S.A., Pedrozo F.L. et al.* Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina // *Chem. Geol.* 2005. V. 222(3). P. 249–267.
- Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters // *Science.* 1961. № 133. P. 1702–1703.
- Jonsson J., Persson P., Sjöberg S., Lovgren L.* Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties // *Appl. Geochem.* 2005. V. 20(1). P. 179–191.
- Kalacheva E., Kotenko T., Voloshina E.* Chemical weathering fluxes from Paramushir volcanic Island (Kuril Island arc, Russia) // *E3S Web of Conferences.* 2019. V. 98. 08007.
- Kalacheva E., Taran Y., Kotenko T.* Geochemistry and solute fluxes of volcano–hydrothermal systems of Shishkotan, Kuril Islands // *J. Volcanol. 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. Geotherm. Res.* 2016. V. 310. P. 118–131.
- McDonough W.F., Sun S.* The composition of the Earth // *Chem. Geol.* 1995. V. 120. P. 223–253.
- 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. Geotherm. Res.* 2011. V. 205. P. 55–66.
- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Bychkov A.Y.* Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors // *Thermodynamics of geothermal fluids // Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 76. P. 165–218.
- Symonds R.B., Gerlach T.M., Reed M.H.* Magmatic gas scrubbing: Implications for volcano monitoring // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2001. V. 108(1). P. 303–341.
- 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. Geotherm. Res.* 2020. V. 405. 107036.
- Taran Y., Zelenski M., Chaplygin I. et al.* Gas emissions from volcanoes of the Kuril Island arc (NW Pacific): Geochemistry and fluxes // *Geochemistry, Geophysics and Geosystems.* 2018. V. 19(6). P. 1859–1880.
- Varekamp J.* The chemical composition and evolution of volcanic lakes // *Volcanic lakes.* Springer, 2015. P. 93–154.
- Wood S.A.* The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. In: *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth // Society of economic geologist special publication.* 2003. V. 10. P. 133–158.

## Geochemistry of Acid Thermal Waters of Urup Island (Kuril Arc)

E. G. Kalacheva<sup>1</sup>\*, Yu. A. Taran<sup>1</sup>, T. A. Kotenko<sup>1</sup>, and E. V. Voloshina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, bulv. Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

\*e-mail: keg@kscnet.ru

Based on the field work in July 2017 we conducted a comprehensive geochemical study of thermal manifestations of the Urup Island in the southern Kuril Island arc. Thermal waters associated with Berg volcano are grouped at different distances from the extrusive dome within the caldera amphitheater opened to the west. These  $\text{SO}_4\text{--Cl}$  waters are warm (up to 40°C), acid ( $3.4 < \text{pH} < 3.8$ ) and have TDS up to 2.5 g/l. Springs of the Klyuchevoy Cape at the base of Tri Sestry (Three Sisters) volcano are more acid ( $\text{pH} < 3$ ), of the same  $\text{SO}_4\text{--Cl}$  type and with TDS < 1.9 g/l. Water isotopic composition of both groups of springs corresponds to the composition of the local meteoric waters. Ratios of main cations and the compositions of trace elements generally correspond to the composition of the host rocks. Waters of Berg volcano show a clear Eu negative anomaly in the REE distributions. The anion composition,  $\delta^{34}\text{S}$  of the dissolved sulfate (+15.2 to 21.6‰), Cl/B and Cl/Br ratios demonstrate the participation of magmatic volatiles in the formation of these waters. The measured hydrothermal output from Berg volcano is 9 t/day for Cl and 24 t/day for  $\text{SO}_4$ . The estimated fluxes of Cl and  $\text{SO}_4$  for Klyuchevoy Cape springs are  $0.5 \pm 0.2$  and  $2.3 \pm 0.8$  t/day, respectively.

*Keywords:* thermal water, island, volcano, isotopic composition, microelements