

## ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД о. КЕТОЙ (КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА)

© 2018 г. Е.Г. Калачева<sup>1, \*</sup>, Ю.А. Таран<sup>1, 2</sup>, Е.В. Волошина<sup>1</sup>, Т.А. Котенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9

<sup>2</sup>Институт Геофизики Национального университета Мексики, Койоакан  
Мексика, 04510 Мехико  
\*e-mail: keg@ksnet.ru

Поступила в редакцию 07.12.2016 г.

На основе данных, полученных в результате полевых работ в июле 2016 г. проведено комплексное геохимическое исследование термальных проявлений острова Кетой Курильской островной дуги и связанных с вулканами Кетой и Пик Палласа, образующих надводную часть острова. Показано, что более древняя постройка вулкана Кетой вмещает высокотемпературную гидротермальную систему, поверхностные проявления которой сосредоточены в эрозионном кратере вулкана. Здесь разгружаются два основных типа термальных вод: кислая и слабокислая вода термальных котлов состава Са-SO<sub>4</sub>, в разной степени разбавленная метеорной водой, и кипящая нейтральная вода с высоким содержанием бора состава Na-Ca-SO<sub>4</sub>. Изотопный состав обоих типов вод близок к составу локальных метеорных вод. На основе расчета индексов насыщения гидротермальных минералов, а также поведения бора, показано, что воды первого типа формируются близко к поверхности, в то время как кипящие сульфатные воды, вероятнее всего, являются конденсатом пара, образованным на глубине при температуре около 200°C. Термальные проявления, связанные с Пиком Палласа, разгружают кислую сульфатно-хлоридную воду. Общий измеренный гидротермальный вынос Cl и SO<sub>4</sub> с вулканов Кетой и Пик Палласа составляет 8.5 т/сутки и 30 т/сутки, соответственно.

DOI: 10.7868/S0203030618030021

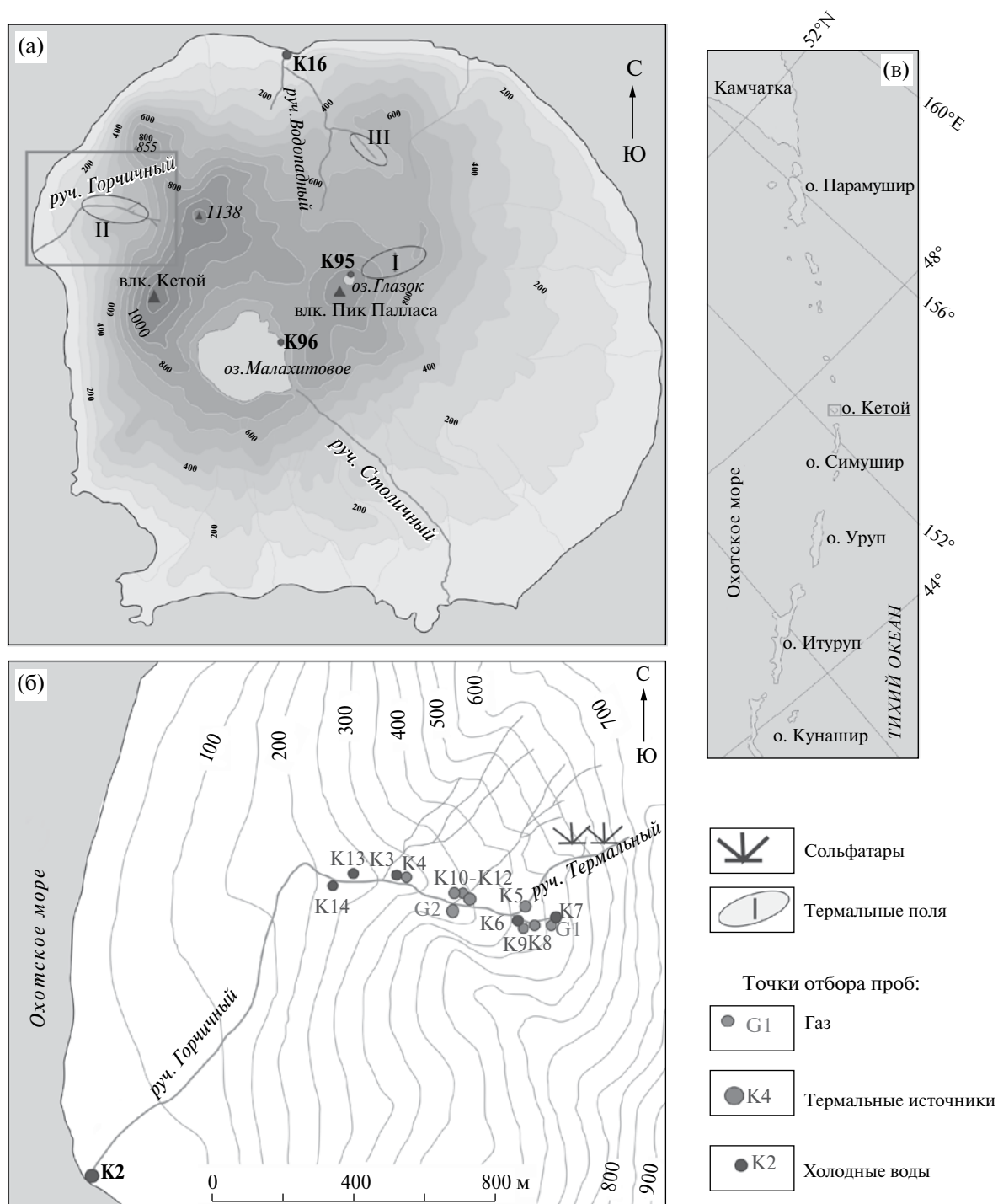
### ВВЕДЕНИЕ

Небольшой (~10x10 км<sup>2</sup>, 1172 м над уровнем моря) остров Кетой (рис. 1), расположенный в центре Курильской дуги, представляет собой вершину сложной вулканической постройки, с основанием на глубине около 1000 м [Горшков, 1967]. Голоценовый вулкан Пик Палласа характеризуется интенсивной фумарольной деятельностью с температурами выходов выше 700 °С, а более древняя плиоцен-плейстоценовая постройка вулкана Кетой вмещает гидротермальную систему с проявлениями на поверхности в виде минерализованных холодных и теплых вод, кипящих источников и парогазовых струй. Это один из наименее изученных Курильских островов в гидрохимическом плане. Отдельные данные по химическому составу вод оз. Глазок в кратере Пика Палласа представлены в монографии [Зеленов, 1972]. Данные по морфологии озера, полученные на основе батиметрической съемки, приведены в книге [Козлов, 2015]. Описание термальных полей и первые, весьма ограниченные сведения по гидрохимии термоявлений острова приводятся в работах [Барабанов, 1976; Чирков и др., 1972].

В предлагаемой работе дается детальное геохимическое описание гидротермальной системы вулкана Кетой, которое включает данные по химическому и изотопному составу термальных вод и газов. Для гидротермальной системы вулкана Палласа приведены только состав и расход дренирующей систему руч. Водопадный. Данные получены во время полевых работ в июле 2016 г.

### ГЕОЛОГО-ГИДРОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОСТРОВА

Остров Кетой входит в Центральную часть Курильской островной дуги (см. рис. 1в). Согласно [Горшков, 1967], формирование острова произошло в конце верхнего плиоцена – раннего плейстоцена в виде единого палеовулкана Кетой. Первый этап развития вулканической деятельности закончился образованием кальдеры диаметром не менее 5 км. Дальнейшее формирование острова связано с образованием вулканических построек: стратовулкана и экструзивных куполов, слившихся в единый вулканический массив. По данным [Новейший..., 2005, с. 270] насчитывается не менее



**Рис. 1.** Карта-схема о. Кетой.

а – основные термальные поля и точки отбора проб воды из руч. Водопадный (K16), оз. Глазок (K95), оз. Малахитовое (K96): I – фумарольное поле влк. Пик Палласа; II – термальное поле каньона руч. Горчиный; III – термальное поле верховьев руч. Водопадный [Барабанов, 1976]; б – схема термального поля руч. Горчиный с точками отбора проб; в – положение о. Кетой в Курильской островной дуге. Номера проб соответствуют табл. 1.

семи построек от верхнего плейстоцена до современного возраста, разрушенных крупными сейсмическими обвалами. Площадь острова

составляет около 70 км<sup>2</sup>, в плане он имеет форму окружности диаметром 10 км<sup>2</sup>. Наивысшей точкой острова (1172 м) является вершина одной из

построек вулкана Кетой в северо-западной части острова (см. рис. 1а). В центральной части острова располагается молодая кальдера, большая часть которой занята пресным холодным оз. Малахитовое с площадью водного зеркала  $\sim 5 \text{ км}^2$  и глубиной до 110 м [Козлов, 2015]. Сток из озера осуществляется в южном направлении ручьем Сточный. К северо-востоку от озера возвышается молодой усеченный конус вулкана Пик Палласа (990 м). Последнее зафиксированное извержение здесь произошло в 1924 г. [Горшков, 1967]. В настоящее время вулкан Пик Палласа характеризуется мощной фумарольной деятельностью, сосредоточенной на восточном склоне конуса. Максимальная измеренная температура фумарол превышает  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (июль 2016 г.). Кратер конуса заполнен оз. Глазок, диаметром около 300 м и глубиной 40 м [Козлов, 2015]. Питание озера осуществляется за счет атмосферных осадков и мелких ручьев, стекающих в озеро со стенок кратера. Видимого стока нет, водный баланс озера поддерживается за счет фильтрации сквозь отложения конуса. Руч. Водопадный, дренирующий склоны конуса и сомму вулкана Пик Палласа, впадает в Охотское море с северной стороны острова, формируя в зоне смещения с морской водой шлейф, визуально прослеживающийся на расстоянии до 2 км от устья. Расход руч. Водопадный в устье составляет 630 л/с (июль 2016 г.). Основная гидротермальная деятельность на острове сосредоточена в ущелье руч. Горчишный, берущего начало в эрозионном кратере вулкана Кетой.

### ТЕРМОПРОЯВЛЕНИЯ УЩЕЛЬЯ РУЧ. ГОРЧИШНЫЙ

Большое термальное поле приурочено к эрозионному кратеру вулкана Кетой (см. рис. 1б). Породы, слагающие внутренние стенки эрозионного кратера и остатки предположительно шлакового конуса, гидротермально изменены. Вся эта часть вулкана представляет собой сложную систему каньонов, образованных деятельностью поверхностных вод. Основным дренирующим водотоком является руч. Горчишный. Его устьевая зона представляет собой конус выноса, сложенного отложениями внутренней части вулканической постройки. В верхней части каньона ручья на отметках от 300 до 500–550 м расположено обширное термальное поле (см. рис. 1а) с парогазовыми выходами и многочисленными термальными источниками от кислых до слабощелочных (рН от 3.0 до 7.8) и температурами от 20 до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Разгрузка термальных вод на поверхности сопровождается осаждением разноцветных минеральных осадков. Условно [по данным настоящей работы; Барбанов, 1976] термальное поле в каньоне руч. Горчишный можно разделить на три зоны, для которых характерны различные типы термопроявлений. Основная группа сольфатар расположена

в верховьях руч. Термальный, одного из истоков основного водотока на абсолютных высотах 400–500 м (см. рис. 1б). Сольфатарами мы называем паровые струи с температурой около  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (кипение воды), не содержащие  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ , но содержащие сероводород. Около десяти паровых струй, частично инкрустированных элементарной серой приурочены к трещине вдоль склона ущелья. В 200 м ниже по склону в циркообразном понижении на площади  $\sim 100 \times 50 \text{ м}^2$  расположены несколько кислых (рН 3.4) источников и водогазовых котлов с температурой до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  с незначительными дебитами. Кислая реакция этих источников обусловлена окислением сероводорода кислородом воздуха, растворенного в поверхностных водах, в результате чего образуется сульфат и ионы водорода. Вторая группа сосредоточенных слабых парогазовых выходов с температурой кипения воды и небольших газифицирующих водных котлов с температурой до  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  расположена у уреза воды руч. Горчишный в 150 м выше слияния с руч. Термальный (см. рис. 1б, т. К8). Для этих вод характерны близнеутральные значения рН (6.7), тонкий налет элементарной серы в местах выходов и резкий запах сероводорода. Ниже по течению (см. рис. 1б, т. К9) располагается линейная зона разгрузки термальных вод протяженностью около 60 м формирующих лимонитовый плащ. Одиночные и групповые термальные источники разгружаются из-под крупноглыбовых обвальных отложений. Максимально измеренная температура термальных вод на этом участке составляла  $32 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для вод характерна слабокислая реакция (рН 5.3) и газирование. Общий расход сформированных источниками ручьев, стекающих водопадами в основное русло, по визуальным оценкам составляет 15–20 л/с. Обособленная группа кипящих термальных вод находится в наиболее узкой части каньона руч. Горчишный в 100 м (около 350 м над уровнем моря) ниже слияния с руч. Термальный (см. рис. 1б, т. К10–12). Основная разгрузка осуществляется отдельными источниками из правого крутого борта, сложенного гидротермально измененными породами на высоте 1–2 м над урезом воды. Кипящая и интенсивно парящая вода струйками под напором выбивается из трещин в стенке и стекает в русло реки. Несколько источников образуют небольшие грифоны кипящей воды. Дебит отдельных источников не превышает 0.1–0.2 л/с, реакция практически нейтральная (рН 7.3–7.5). Выше по склону над источниками прослеживаются парящие участки. Мелкие кипящие котлы расположены также у уреза воды. Ниже по течению, на расстоянии около 300 м от кипящих источников в 60 м от русла реки в каменном развале расположен одиночный восходящий, периодически газифицирующий термальный источник с дебитом около 2 л/с (см. рис. 1б, т. К4). Разгрузка сопровождается интенсивным отложением осадков, формирующих белый плащ, прослеживающийся на протяжении всей длины

**Таблица 1.** Данные полевых измерений, координаты точек отбора, высота над уровнем океана, а также химический тип и изотопный состав воды. Остров Кетой, 22–24.07.2017 (аналитик П. Воронин)

№	Про-ба	Место отбора	Координаты		Вы-сота н.у.м.	Т, °С	рН лаб.	Eh, mV	S, mS/cm	Тип вод	Изотопный состав воды	
			с.ш.	в.д.							$\delta D$	$\delta^{18}O$
1	К2	устье р. Горчичный	47°20'53.96"	152°24'48.30"	2	12.8	6.79	-63	1.17	Ca-Na-SO <sub>4</sub>	-69.79	-10.19
2	К3	источник	47°21'13.74"	152°25'50,96"	316	15.1	4.38	104	0.64	Ca-Na-SO <sub>4</sub>		
3	К4	источник	47°21'13.89"	152°25'51,63"	317	81.0	7.36	-22	2.13	Na-Ca-SO <sub>4</sub>	-63.35	-8.58
4	К5	руч. Термальный (устье)	47°21'11.92"	152°26'12,19"	428	23.2	2.60	213	2.98	Ca-SO <sub>4</sub>		
5	К6	руч. Горчичный (основное русло)	47°21'09.85"	152°26'09,24"	397	12.6	6.67	12	1.01	Ca-SO <sub>4</sub>		
6	К7	руч. Горчичный (исток из-под снежника)	47°21'08.71"	152°26'15,41"	439	13.8	5.39	31	1.02	Ca-SO <sub>4</sub>		
7	К8	источник	47°21'08.59"	152°26'14,91"	434	87.7	5.94	22	1.36	Ca-SO <sub>4</sub>	-46.84	-4.36
8	К9	источник	47°21'07.63"	152°26'13,56"	440	32.1	5.32	102	0.84	Ca-SO <sub>4</sub>	-71.69	-10.57
9	К10	источник	47°21'12.12"	152°26'05,25"	358	99.4	7.68	-42	1.80	Na-Ca-SO <sub>4</sub>	-61.42	-7.77
10	К11	источник	47°21'11.69"	152°26'04,35"	359	96.0	7.63	-42	1.99	Na-Ca-SO <sub>4</sub>	-63.61	-8.45
11	К12	источник	47°21'11.35"	152°26'05,03"	355	98.5	7.52	-31	2.01	Na-Ca-SO <sub>4</sub>	-47.06	-4.33
12	К13	источник	47°21'15.66"	152°25'48.70	289	14.2	6.38	25	0.66	Ca-SO <sub>4</sub>		
13	К14	приток руч. Горчичный	47°21'16.37"	152°25'29.64"	188	18.7	6.13	55	1.54	Ca-SO <sub>4</sub>	-69.66	-10.16
14	К16	руч. Водопадный (устье)	47°22'34.12"	152°27'56.37"	1	10.4	3.99	158	1.06	Ca-SO <sub>4</sub> -Cl	-69.06	-10.25
15	К95	оз. Глазок	47°20'40.32"	152°28'47.44"	820	12.0	2.40	269	3.28	Ca-SO <sub>4</sub>	-71.69	-10.69
16	К96	оз. Малахитовое	47°19'57.92"	152°27'46.60"	648	7.0	6.17	48	0.05	Na-HCO <sub>3</sub>	-68.82	-10.39

термального ручья. Помимо термальных вод, на всем протяжении руч. Горчичный практически до выхода из ущелья наблюдаются выходы холодных минеральных подземных вод, стекающих в ручьи с расходами от 0.5 до 1–2 л/с. Разгрузка их также сопровождается интенсивным отложением осадков, преимущественно белого и оранжевого цветов. Расход руч. Горчичный, который дренирует все выходы термального поля вулкана Кетой, в устьевой части составляет 125 л/с (июль 2016 г).

Данные полевых измерений, включая координаты точек опробования, приводятся в таблице 1. Шифры точек опробования соответствуют точкам, вынесенным на рис. 1а, 1б.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения физико-химических параметров вод термальных источников и речных вод (рН, Eh, количество растворенных солей и температура, °С) 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 катионы и 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% раствором  $BaCl_2$  с последующим промыванием разбавленной соляной кислотой для удаления  $BaCO_3$  и дистиллированной водой.

Отбор сольфатарных газов проводился с помощью титановой воронки в ампулы Гиггенбаха, заранее взвешенные и заполненные 4н раствором  $NaOH$ . Конденсат фумарольного газа отбирали в два последовательно соединенных барботера, охлаждаемых снегом с принудительной прокачкой газа и с одновременным отбором “сухого” газа в газовые пробирки объемом 10 мл. Отдельно отбиралась проба  $H_2S$  осаждением  $CdS$  в барботере, заполненном 10% раствором ацетата кадмия. В этой пробе анализировался изотопный состав серы из  $H_2S$ . Спонтанный газ отбирался в газовые пробирки с помощью пластиковой воронки методом вытеснения.

Газовые анализы выполнялись в Аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии (ИВиС) ДВО РАН. Поглощенные щелочью “кислые” компоненты в ампулах Гиггенбаха ( $SO_2 + H_2S$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ) определялись стандартными методами мокрой химии. Не поглощенные в щелочи газы ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $He$ ) определялись методом газовой хроматографии.

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

Изотопный состав воды ( $\delta^{18}O$  и  $\delta D$ ), включая конденсаты фумарольных газов, проанализирован в ИВиС ДВО РАН на приборе Los Gatos. 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  $BaSO_4$ ) и сероводорода (из  $CdS$ ) (был проанализирован в ГИН РАН (г. Москва) на масс-спектрометре Delta V Advantage в комплексе с элементным анализатором Flash EA с погрешностью около  $0.5\%$ . Значения  $\delta^{34}S$  даны в промилле относительно стандарта V-CDT. Изотопный состав углерода  $CO_2$  определялся также в ГИН РАН, используя метод GC-IRMS с хроматографом HP6890A на масс-спектрометре MAT-253.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Геохимия газов

Пробы газа были взяты из паровой струи, примерно в 100 м по высоте от кипящих источников (см. рис. 16, т. G1), и из небольшого источника с температурой около  $40^\circ C$  на левом берегу руч.

Горчичный, на участке разгрузки кипящих источников (см. рис. 16, т. G2). Состав газов приведен в таблице 2. Парогазовая смесь (проба G1) содержит 95.8 мол.% водяного пара. В “сухом” газе преобладает  $CO_2$  (88.5%). Также следует отметить высокие содержания сероводорода (7.5%) и водорода (2.5%). Если предположить, что кислород в пробе G1 (0.13%) чисто воздушный, то отношение  $N_2/Ar$  равно 280, что соответствует значительной доли не атмосферного азота. Концентрация метана очень низка (0.0036%). Спонтанный газ из источника значительно контаминирован воздухом, но отношение  $N_2/Ar$  в нем выше атмосферного, и он также содержит очень мало метана. Подобный состав парогазовых выходов характерен для высокотемпературных гидротермальных систем с паровыми зонами, такими, например, как Мутновская система на Камчатке [Таран, 1988].

Изотопный состав воды пароводяной смеси ( $\delta D = -67.8\%$ ,  $\delta^{18}O = -7.7\%$ , V-SMOW) близок к составу локальных метеорных вод (см. ниже). Изотопный состав углерода  $CO_2$  ( $-3.3\%$  для

**Таблица 2.** Состав парогазовой струи (G1) и спонтанного газа (G2) термального поля руч. Горчичный

Проба	G1	G2
Дата отбора	22.07.2016	22.07.2016
$T^\circ C$	100	40
He	0.00052	0.0003
$H_2$	2.43	0.002
$O_2$	0.13	2.8
$N_2$	1.41	12.9
Ar	0.0091	0.11
$CH_4$	0.0036	0.00094
$CO_2$	88.53	84.8
$H_2S$	7.48	
$H_2O$	95.83	
$\delta D - H_2O$	-67.8	
$\delta^{18}O - H_2O$	-7.7	
$\delta^{13}C - CO_2$	-3.3	-4.5
$\delta^{34}S - H_2S$	0.8	

Примечание. Концентрации – в мольных %. Аналитики В.И. Гусева и Л.Н. Гарцева. Для паровой струи приведен состав сухого газа и концентрация воды в парогазовой смеси. Изотопный состав – в промилле относительно международных стандартов (см. текст).

паровой струи и  $-4.5\text{‰}$  в спонтанном газе, V-PDB) находится в интервале, характерном для вулканических и гидротермальных газов Курильских островов и островных дуг в целом. Типичным для гидротермальных газов вулканических районов является также изотопный состав серы сероводорода ( $+0.8\text{‰}$ , V-CDT).

### Изотопный состав вод

Результаты определений изотопного состава термальных и холодных вод в бассейне руч. Горчичный и вод оз. Глазок и оз. Малахитовое приведены в таблице 1. На графике зависимости  $\delta D$  от  $\delta^{18}O$  (рис. 2), кроме изотопных составов вод, показаны также изотопные составы конденсатов высокотемпературных фумарол вулкана Пик Палласа [Taran et al., 2017]. Последние образуют тренд смещения метеорных вод с “андезитовыми” водами (магматической воды зон субдукции, см. прямоугольник А на рис. 2) [Таран и др., 1989]. Большая часть опробованных вод бассейна руч. Горчичный формирует область вблизи или непосредственно на линии локальных метеорных вод, которая для Курильских островов лежит примерно на  $5\text{‰}$  выше мировой линии [Чешко, Есиков, 1990]. Для кипящих источников и малодобитных котлов характерен тренд в сторону утяжеления кислорода и водорода по сравнению с локальными метеорными водами. Подобный сдвиг мог бы быть связан с частичным вкладом магматической воды, но увеличение доли

магматической воды в питании термальных вод сопровождается ростом концентрации хлорид-иона [Taran, Zelenski, 2014], а составы воды котлов с температурами, близкими к температуре кипения, которые лежат на тренде (см. рис. 2), практически не содержат хлор-иона. Тангенс угла наклона данного тренда равен 2.7, что обычно связано с кинетическим фракционированием при кипении воды [Giggenbach, Stewart, 1982]. Состав конденсата парового выхода необычен. Как правило, пар, отделившийся от кипящей воды при температуре около  $100\text{ °C}$ , должен быть значительно изотопно облегчен, по сравнению с водой (примерно на  $26\text{‰}$  по водороду и  $5\text{‰}$  по кислороду). Близость изотопного состава воды и пара может свидетельствовать о том, что пар отделился от воды достаточно глубоко при высокой температуре, когда изотопное фракционирование мало. С другой стороны, этот пар может отделиться в приповерхностных условиях от воды, уже потерявшей значительное количество пара и, соответственно, изотопно утяжеленной [Giggenbach, Stewart, 1982; Таран, 1988].

Изотопный состав серы растворенного сульфата слабощелочных сульфатных вод руч. Горчичный,  $\delta^{34}S = +4.5\text{‰}$  (не показан в таблицах), предполагает сложное формирование сульфата, как за счет растворения сульфатных минералов (ангидрит, алунит), так и за счет окисления пирита и растворения  $H_2S$ .

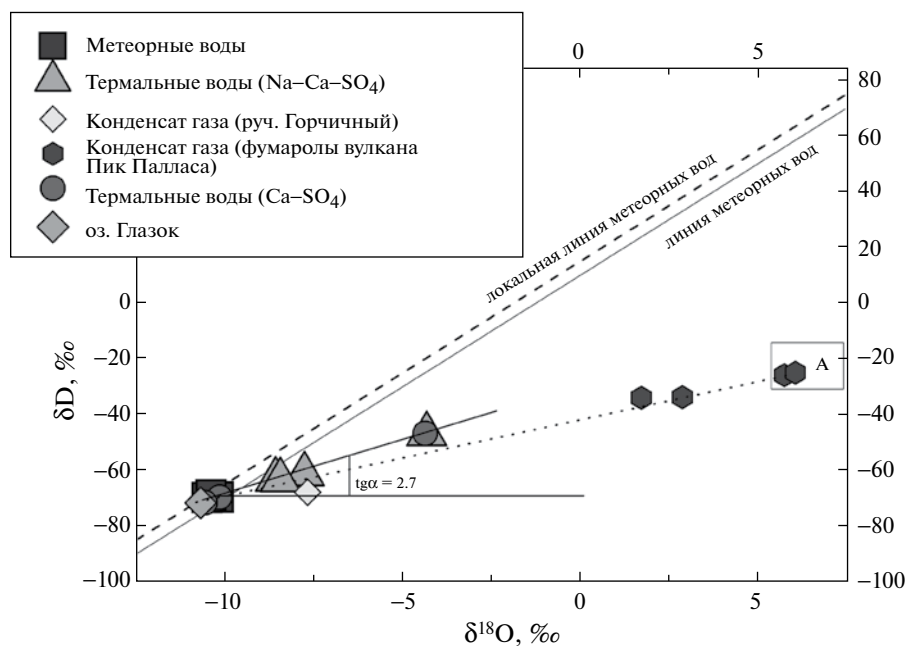


Рис. 2. Изотопный состав термальных и холодных вод о. Кетой.

Линия локальных метеорных вод, согласно [Чешко, Есиков, 1990]. Изотопные составы конденсатов фумарольного пара показаны по данным статьи [Taran et al., 2017].

*Химический состав вод*

**Типы вод о. Кетой.** Химические составы горячих и холодных вод термального поля эрозийного кратера вулкана Кетой (каньон руч. Горчиный), кратерного оз. Глазок и руч. Водопадный, дренирующего склоны вулкана Пик Палласа, приведены в таблице 3.

Особенностью термальных и холодных вод ущелья руч. Горчиный является низкое, ниже 15 мг/л, содержание хлорид-иона. На термальном поле руч. Горчиный различаются два подтипа сульфатных вод, разделяющиеся по преобладающим катионам и окислительно-восстановительным условиям:

а) слабощелочные ( $\text{pH} > 7.0$ ) Na-Ca-SO<sub>4</sub>, высокотемпературные и кипящие источники в среднем течении. Вода этих источников имеет также высокие концентрации бора, от 30 до 136 мг/л, (см. табл. 3, точки К4, К10–12). Максимальная концентрация Na отмечена в источнике К4;

б) слабокислые до близнеитральные Ca (Ca-Na)-SO<sub>4</sub>. К ним относятся воды как термальных источников (К8, К9), так и руч. Горчиный на всем протяжении и его притоки (К2, К3, К5, К6, К7, К13). Максимальная концентрация Ca определена в воде руч. Термальный (К5), дренирующего сольфатары в верхней части термального поля (см. рис. 16). К этому же типу относятся воды оз. Глазок (К95).

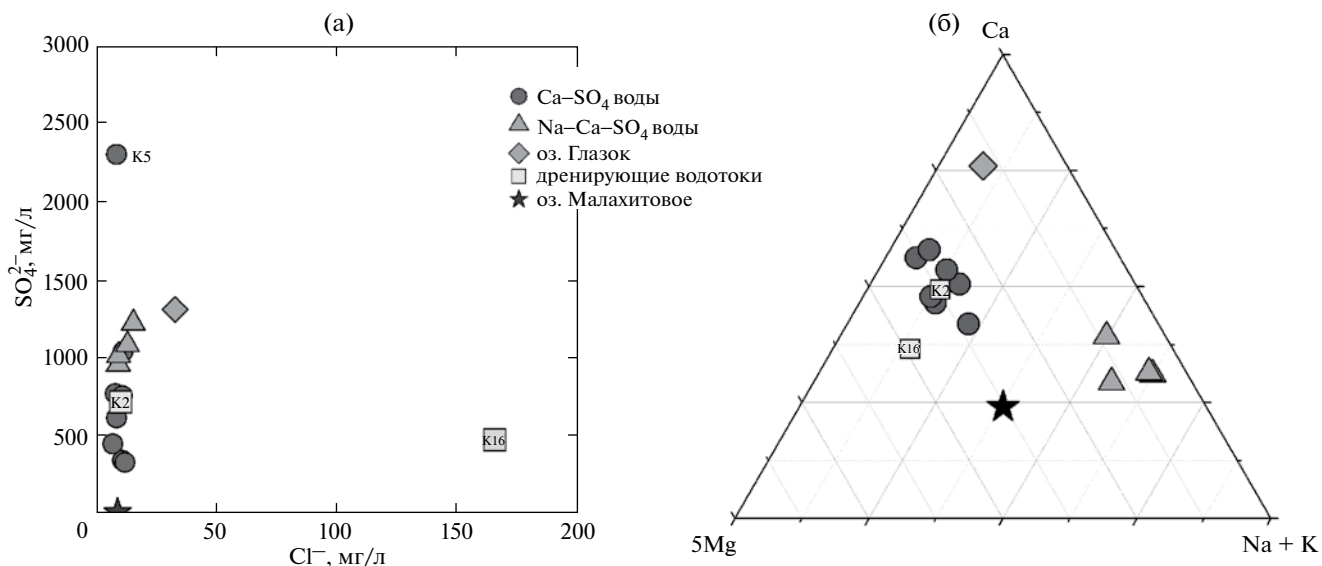
Вода оз. Малахитовое относится к Na-Ca-HCO<sub>3</sub> типу, характерному для холодных поверхностных вод, но с повышенной концентрацией Cl-иона, видимо, за счет морского аэрозоля.

Именно воды оз. Малахитовое приняты в качестве фоновых вод для о. Кетой.

Вода руч. Водопадный содержит значительное количество хлорид-иона (166 мг/л) и относится к SO<sub>4</sub>-Cl-Ca типу (см. табл. 3).

**Гидрохимические особенности.** Различия в соотношении макрокомпонентов в термальных водах и в водах дренирующих водотоков отражаются в положении точек на графиках зависимости между отдельными компонентами. На графике SO<sub>4</sub>-Cl (рис. 3а) большинство точек ложится вдоль вертикальной линии, соединяющей локальные метеорные воды и наиболее высокосульфатные воды руч. Термальный. На треугольной диаграмме соотношения катионов (см. рис. 3б) все типы вод разделяются на две основные группы: Ca-SO<sub>4</sub> воды бессточных и малодобитных котлов и кипящие Na-Ca-SO<sub>4</sub> воды. Точки составов озер и руч. Водопадный не попадают ни в одну из групп. Кроме того, катионный состав воды руч. Водопадный отличается от состава воды оз. Глазок. Для вод термального поля руч. Горчиный наблюдается положительная корреляция между Ca и SO<sub>4</sub> (рис. 4а) также с разделением на две независимые группы, соответствующие основным типам вод. Подобная корреляция прослеживается и в отношениях между Ca и Sr (см. рис. 4б).

На диаграммах (рис. 5) показано распределение редких щелочных металлов (см. рис. 5а) и корреляции концентраций лития с главными катионами (см. рис. 5б). Два основных типа минерализованных и термальных вод острова на этих диаграммах также хорошо разделяются: точки на треугольной диаграмме для Ca-Na-SO<sub>4</sub> вод тяготеют к точкам,



**Рис. 3.** График соотношений между SO<sub>4</sub> и Cl (а) и треугольная диаграмма относительных содержаний катионов (мг-эквиваленты) (б).  
Шифры точек см. табл. 1.



**Таблица 3.** Химический состав (мг/л) термальных источников и речных вод о. Кетой и температуры, рассчитанные по гидрохимическим геотермометрам [Giggenbach, 1988]

Проба	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12	K13	K14	K16	K95	K96	62/70*	83/70*
T, °C	12.8	15.1	81	23.2	12.6	13.8	87.7	32.1	99.4	96.0	98.5	14.2	18.7	10.4	12.0	7.0	14.3	40.0
pH <sub>лаб</sub>	6.79	4.38	7.36	2.60	6.67	5.39	5.94	5.32	7.68	7.63	7.52	6.38	6.13	3.99	2.40	6.17	3.8	3.4
F <sup>-</sup>	0.7	0.58	1.2	7.0	0.51	1.5	1.6	0.35	2.6	2.0	3.3	0.25	0.46	3.2	2.7	0.02		1.0
Cl <sup>-</sup>	10.2	10.8	13.0	8.4	13.3	8.5	7.9	6.8	9.2	9.3	15.4	15.5	11.0	166	33	8.9	158	10.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	714	343	1082	2304	533	614	769	448	935	1014	1222	330	1036	474	1311	7.5	747	758
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55	23	357		133	38	34	50	85	153	110	37	18		12			
Na <sup>+</sup>	53	42	387	55	24	24	64	30	290	302	292	28	70	32	16,5	5,7	102	94,8
K <sup>+</sup>	4.1	2.7	18.6	4.5	8.4	1.4	6.1	3.8	18.4	19.3	21.1	2.3	4.9	3.0	3.4	0.7		31,5
Ca <sup>2+</sup>	205	83	207	577	191	202	213	142	153	170	247	99	282	88	181	4.0	119	95
Mg <sup>2+</sup>	30	14	9.2	78	30	24.3	28	17.8	6.4	17.4	13.9	16.7	47	23.8	7.5	1.3	31	28,9
Li <sup>+</sup>	0.017	0.009	0.046	0.025	0.005	0.016	0.003	0.004	0.032	0.03	0.035	0.009	0.007	0.015	0.006	н.о.		
SiO <sub>2</sub>	106	123	195	202	114	60	240	124	165	195	194	107	108	128	84	20		91
B	9.4	8.2	119	11.4	1.2	0.37	0.74	0.12	37	30	136	4.5	17.1	2.2	3.4	0.12		
Mn <sup>**</sup>	1.7	0.41	0.33	0.09	1.2	0.50	1.06	1.62	0.06	0.30	1.09	0.47	3.5	0.88	0.39	0.00		1.7
Al <sup>**</sup>	0.38	3.8	0.38	4.5	0.05	0.04	0.07	0.28	0.008	0.01	0.09	0.65	0.38	52	52	0.008	60	
Fe <sup>**</sup>	0.64	0.06	0.12	0.74	3.6	0.01	0.27	15.7	0.15	0.03	0.02	0.50	0.05	2.6	32	0.003	9.0	
Sr <sup>**</sup>	0.40	0.17	3.0	0.02	0.23	0.33	0.32	0.24	1.10	1.20	1.70	0.18	0.52	0.18	0.38	0.02		
Ba <sup>**</sup>	0.010	0.011	0.020	0.0001	0.007	0.006	0.018	0.009	0.032	0.037	0.046	0.008	0.011	0.008	0.006	0.004		
Rb <sup>**</sup>	0.003	0.002	0.030	0.000	0.001	0.0008	0.009	0.003	0.022	0.021	0.028	0.002	0.004	0.006	0.002	0.0004		
Cs <sup>**</sup>	0.0003	0.0002		0.000	0.000	0.000	0.002	0.0001	0.006	0.005	0.006	0.0001	0.0002	0.0003	0.000	0.000		
t <sub>Na-K</sub>	213	199	180	217	357	193	229	252	199	199	208	217	206	227				
t <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	168	177	208	211	172	135	223	177	196	208	208	168	169	179				
t <sub>K-Mg</sub>	36	35	81	29	50	19	44	39	85	74	79	30	35	32				

Примечание. \* – данные [Барabanов, 1976]: 62/70 – приток руч. Водопадный, 83/70 – источник в верховьях руч. Термальный; \*\* – анализ проб методом ИСР. Пустые клетки означают, что компонент не определялся.



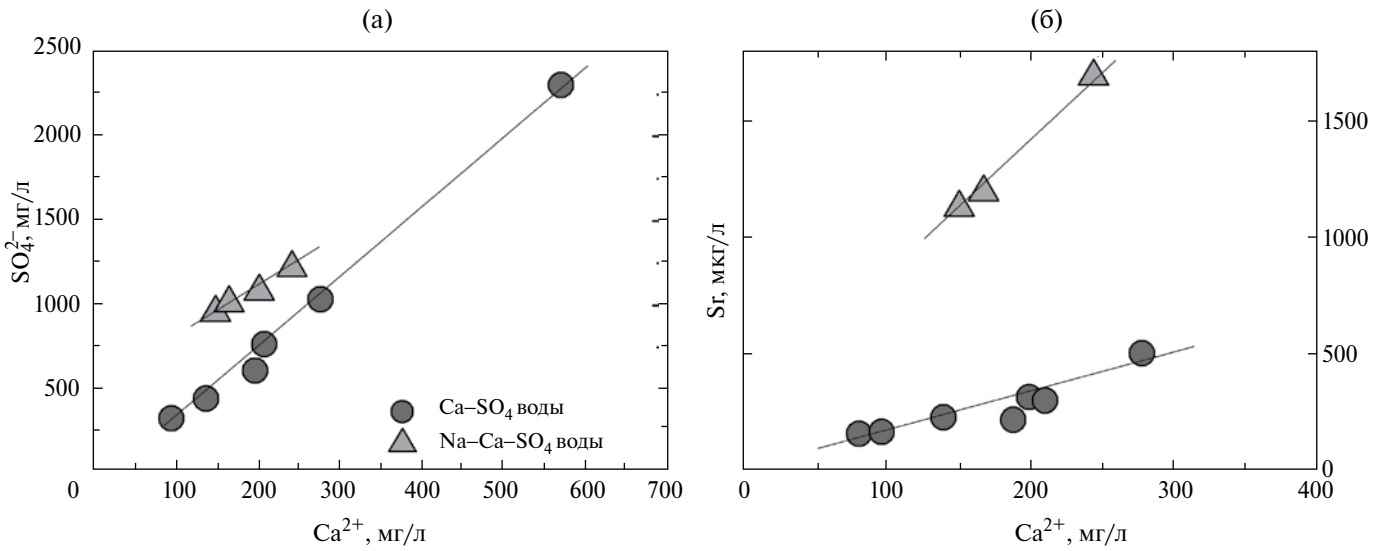


Рис. 4. Линии смешения концентрации сульфата (а) и стронция (б) в зависимости от концентрации кальция в водах термального поля руч. Горчишный.

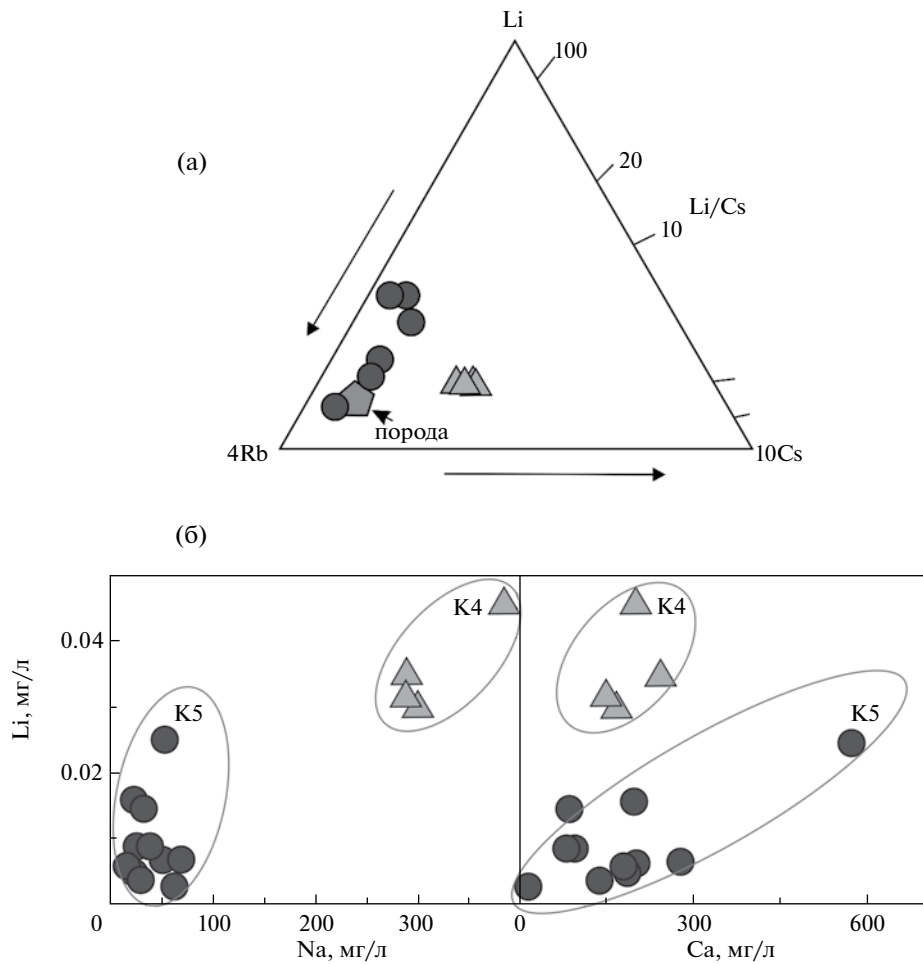
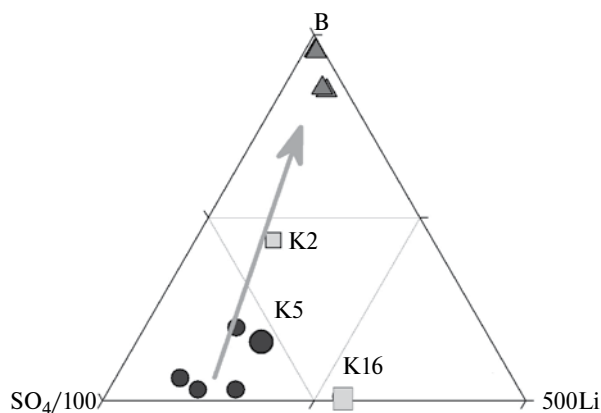


Рис. 5. Треугольная диаграмма относительных содержаний щелочных металлов (мг/л) в водах термального поля руч. Горчишный (а) и соотношения Li-Na и Li-Ca (б). Символы см. рис. 3. Пятиугольник на треугольной диаграмме соответствует среднему составу андезитов, по [Войткевич и др., 1990].



**Рис. 6.** Треугольная диаграмма  $\text{SO}_4\text{-Li-B}$  (весовые концентрации) в водах термального поля руч. Горчичный. Символы см. рис. 3. Стрелкой обозначен возможный тренд смешения (см. текст).

отражающим состав пород (средний андезит, [Войткевич и др., 1990]) и подобно породам, характеризуются низкими концентрациями цезия, тогда как в нейтральных кипящих  $\text{Na-Ca-SO}_4$  водах более высокие по сравнению с породами содержания лития и цезия. Достаточно хорошо выражены положительные тренды зависимостей концентраций лития от концентраций  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$  для обоих типов вод (см. рис. 5б).

На треугольной диаграмме относительных концентраций бора, лития и сульфат-иона (рис. 6) видно, что составы слабощелочных кипящих вод (K4, K10–12) отделены от составов других сульфатных вод, а точка для воды руч. Горчичный в устье (интегральная проба всех термальных и минерализованных вод ущелья) лежит на тренде смешения вод двух основных типов. Состав воды руч. Водопадный занимает на диаграмме обособленную позицию.

В микрокомпонентном составе исследуемых вод (см. табл. 3) следует отметить высокие концентрации (1–3 мг/л) марганца. Содержания микроэлементов в целом очень низкие, а в  $\text{Na-Ca-SO}_4$  слабощелочных водах количество большинства из них ниже предела обнаружения и в данной статье не приводятся.

Обособленное положение занимают оз. Глазок и дренирующий вулкан Пик Палласа руч. Водопадный. В ручье содержание хлор-иона значительно выше, чем в оз. Глазок (см. рис. 3а). Вероятнее всего это связано с тем, что химический состав ручья формируется не за счет дренажа оз. Глазок, а за счет кислых сульфатно-хлоридных источников, которые, согласно [Барабанов, 1976], существуют в верховьях одного из притоков руч. Водопадный (см. табл. 3). Формирование этих источников может происходить за счет частичного растворения

вулканических паров грунтовыми водами в близповерхностных условиях. Подобные источники характерны для других вулканов Курильских островов (Эбеко, Синарка, Кунтоминтар, Менделеева, Головнина и др.) [Kalacheva et al., 2015, 2016].

### *Геотермометрия и равновесия вода-порода*

Полуэмпирические гидрохимические (рассчитанные по концентрациям  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) геотермометры применяются, как правило, для нейтральных и слабощелочных термальных вод, состав которых сформирован на глубине и примерно отвечает равновесию вода-порода, где порода может быть представлена ассоциацией минералов, устойчивых при данных температуре и давлении [Giggenbach, 1988]. В таблице 3 вместе с составами вод приведены также температуры, рассчитанные по гидрохимическим геотермометрам:  $\text{Na-K}$  и  $\text{K-Mg}$  [Giggenbach, 1988] и  $\text{SiO}_2$  [Fournier, 1979]. Интересно, что  $\text{Na-K}$  температуры почти для всех вод примерно одинаковы,  $200 \pm 20$  °С, но только слабощелочные кипящие или близкие к кипению воды (K4, K10–12) можно считать частично уравновешенными с породой. Это видно из диаграммы, показанной на рис. 7, которая предложена в работе [Giggenbach, 1988] для равновесия воды с полевошпатными минералами ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) и с ассоциацией хлорит-мусковит-К-шпат ( $\text{K-Mg}$ ). Точки для всех остальных вод ложатся в область “незрелых” составов, благодаря гораздо более низкому отношению  $\text{K/Mg}$ .

Все воды имеют сравнительно высокие концентрации кремнекислоты, соответствующие температуре растворимости кварца также около 200 °С. Однако для сульфатных вод, состав которых сформирован в приповерхностных условиях, высокие концентрации  $\text{SiO}_2$ , как правило, обусловлены растворением аморфного кремнезема, т.е. в местах своего формирования эти воды близки к равновесию с осадками, содержащими аморфный кремнезем при температуре выхода [Kalacheva et al., 2016].

Подход, впервые предложенный в работе [Reed, Spycher, 1984] и развитый в работах [Palandri, Reed, 2001; Spycher et al., 2014], названный “мультикомпонентной химической геотермометрией”, позволяет более детально увидеть степень уравнивания термальной воды с породой, представленной набором типичных минералов, устойчивых в гидротермальных условиях. Подход заключается в вычислении индексов насыщения в необходимом интервале температур, включающем температуру отбора водной пробы и предположительную температуру формирования воды. Индексы насыщения для минералов определяются как логарифмы отношения фактического стехиометрического произведения активности соответствующих ионов (и кремнекислоты) в данной пробе  $Q$  к теоретическому

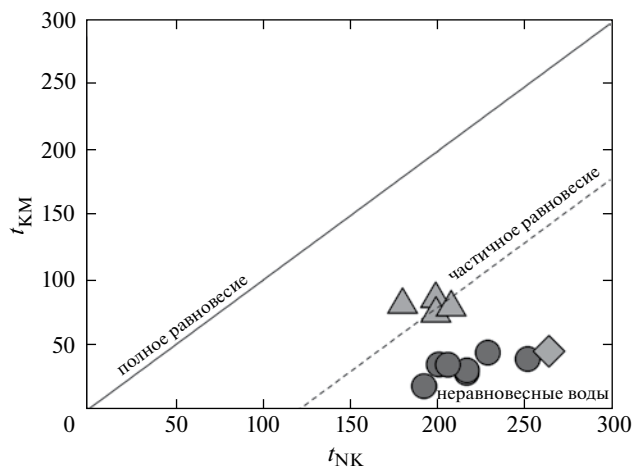


Рис. 7. Диаграмма Гиггенбаха [Giggenbach, 1988] для термальных вод о. Кетой. Нейтральные кипящие сульфатные воды частично уравновешены с гидротермально-измененной породой. Остальные воды неравновешены, точки их составов лежат в поле точек составов вмещающих пород. Символы см. рис. 3

(термодинамическому) произведению растворимости данного минерала  $K$ :  $SI = \lg(Q/K)$ . Расчетная величина  $K$  зависит от температуры, от температуры также зависят коэффициенты активности ионов, поэтому в данном интервале температур для данного минерала вычисляется индекс насыщения, который равен нулю при  $Q = K$  (равновесие между раствором и минералом), больше нуля в случае пересыщения (минерал должен выпадать в осадок) или ниже нуля в случае недосыщения (минерал должен растворяться).

Мы использовали программу SOLVEQ [Reed, Spycher, 1984] с обновленной базой термодинамических данных для расчета  $SI$  в трех пробах (K5, K8 и K10) (рис. 8), представляющих два основных типа вод термального поля руч. Горчичный.

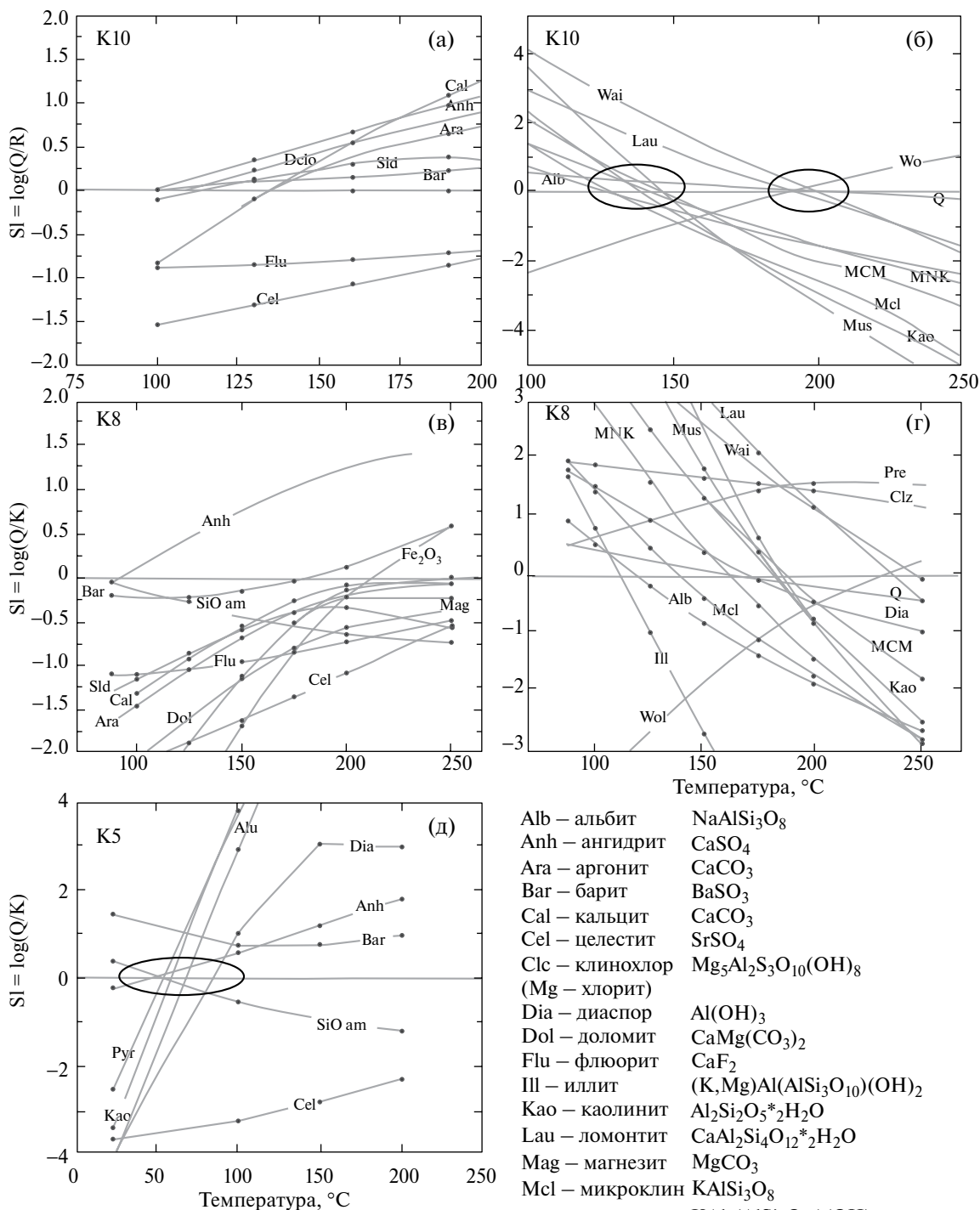
Для проб K10 и K8 построено по два графика: для не силикатных минералов и аморфного кремнезема (см. рис. 8а, 8в, соответственно) и для силикатных минералов и кварца (см. рис. 8б, 8г, соответственно). Кипящая, слабощелочная вода источника K10 при температуре отбора 100 °С близка к насыщению по отношению к большинству не силикатных минералов (ангидрит, сидерит, барит) (см. рис. 8а). Она не насыщена по отношению к карбонатам кальция (кальцит, арагонит), а также по отношению к флюориту и целеститу. При небольшом увеличении температуры (до 120–130 °С) воды источника становятся перенасыщены по отношению ко всем минералам этой группы, за исключением флюорита и целестита, равновесие с которыми не устанавливается во всем диапазоне температур. Поведение силикатных минералов (см. рис. 8б) разделяется на две группы. С одной группой, в которую входит и кварц, вода источника

K10 уравновешена при температуре около 200 °С, т.е. близко к показаниям кварцевого геотермометра, а со второй группой — в интервале температур 130–150 °С. К первой группе, кроме кварца, относятся минералы, типичные для зон пропилитизации (вайрацит, ломонтит), ко второй — глинистые минералы, типичные для зон аргиллизации (монтмориллонит, каолинит), а также альбит и микроклин.

Почти нейтральная Ca-SO<sub>4</sub> вода котла K8, расположенного возле паровых выходов в верховьях руч. Горчичный (см. рис. 1б), при температуре отбора близка к насыщению только по отношению к ангидриту, бариту и аморфному кремнезему (см. рис. 8в). По отношению к другим не силикатным минералам при данных условиях вода K8 не насыщена. Однако наблюдается пересыщение в отношении силикатных минералов (см. рис. 8г), за исключением волластонита. В отличие от источника K10, температурные кривые  $SI$  для K8 не сходятся при определенных температурах, а пересекают нулевую линию практически равномерно по всей температурной шкале. Т.е. вода источника K8 существенно неравновесна по отношению к типичным минералам гидротермально-измененных пород, и формирование ее состава не определено.

Вода руч. Термальный (K5) уравновешена с ассоциацией минералов, типичной для поверхностных зон аргиллизации в интервале температур, близких к температурам выхода Ca-SO<sub>4</sub> вод (алунит, ангидрит, пирофиллит, диаспор, каолинит), а также с аморфным кремнеземом. Пересыщение по отношению к бариту (BaSO<sub>4</sub>) и недосыщение по целеститу (SrSO<sub>4</sub>) наблюдается во всем интервале температур (см. рис. 8д). Недонасыщение по отношению к SrSO<sub>4</sub> характерно для всех исследованных вод. Подобное распределение указывает на приповерхностные условия формирования состава воды ручья.

Предварительные данные по химическому составу и минералогии осадков из источников термального поля руч. Горчичный (исследования еще продолжаются) показали наличие различных форм аморфного кремнезема, карбонатов и Ca-Na-монтмориллонитов в осадках источника K10, а также аморфного кремнезема, монтмориллонитов и других Na-K-Ca водных алюмосиликатов в осадках источника K8, что согласуется с данными моделирования. Содержание серы в этих осадках около 1 вес.%. Учитывая, что в этих осадках не определяется пирит, можно полагать, что это сульфатная сера ангидрита, также в соответствии с насыщением воды этих источников по отношению к ангидриту.



- Alb – альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
- Anh – ангидрит  $\text{CaSO}_4$
- Ara – аргонит  $\text{CaCO}_3$
- Bar – барит  $\text{BaSO}_3$
- Cal – кальцит  $\text{CaCO}_3$
- Cel – целестит  $\text{SrSO}_4$
- Clc – клинохлор  $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- (Mg – хлорит)
- Dia – диаспор  $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Dol – доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- Flu – флюорит  $\text{CaF}_2$
- Ill – иллит  $(\text{K}, \text{Mg})\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
- Kao – каолинит  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Lau – ломонит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Mag – магнезит  $\text{MgCO}_3$
- Mcl – микроклин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
- Mus – мусковит  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
- MNK, MCN –  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- (Na, K и Ca, Mg) монтмориллонит
- Par – парагонит  $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
- Pre – пренит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- Q – кварц  $\text{SiO}_2$
- SiO<sub>2</sub> am – аморфный кремнезем  $\text{SiO}_2$
- Wai – вайрацит  $\text{CaAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$
- Wol – волластонит  $\text{CaSiO}_3$
- Zoi – цоизит  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
- Ca – эпидот

**Рис. 8.** Индексы насыщения различных типов вод по отношению к вторичным минералам. Оконтуренные области на линии равновесия показывают интервалы равновесных температур.

### *Формирование химического состава подземных вод бассейна руч. Горчиный*

Подземные и поверхностные воды, разгружающиеся в каньоне руч. Горчиный о. Кетой как холодные, так и термальные, характеризуются широким диапазоном значений pH и Eh. По изотопному составу – это локальные метеорные воды. Для всех вод характерно низкое содержание хлорид-ионов в водах (на уровне местных холодных вод) и преобладание среди анионов сульфат-иона. Кислые Ca-SO<sub>4</sub> воды с низким содержанием Cl-ионов (нагретые паром, steam-heated в англоязычной литературе) широко распространены на термальных площадках с сольфатарной деятельностью и являются, как правило, поверхностными проявлениями высокотемпературных гидротермальных систем, для которых характерно кипение термальной воды на глубине [Иванов, 1960; Набоко, 1974; Ellis, Mahon, 1977]. Вода с низким pH выщелачивает из вмещающей породы породообразующие и микроэлементы в соотношении, близком к таковому в породе (изохимическое растворение). Кипящие слабощелочные Na-Ca-SO<sub>4</sub> воды на термальных полях вулканов Камчатки и Курильских островов авторам не известны, но найдены на термальных полях двух вулканических островов: на о. Саво, Соломоновы острова [Smith et al., 2010] и на о. Санта Люсия, Малые Антильские острова [Joseph et al., 2013]. При этом воды о. Саво практически идентичны водам о. Кетой, несмотря на различие пород, слагающих острова. На о. Кетой преимущественно развиты андезиты и андезибазальты, а на о. Саво – трахиты. Происхождение слабощелочных Na-Ca-SO<sub>4</sub> вод на о. Саво объясняется [Smith et al., 2010] смешением глубинной магматической воды с неизвестным содержанием хлорид-иона с большим количеством метеорных вод. Катионный состав вод сформирован как за счет высокотемпературного равновесия с полевошпатными минералами на глубине (Na, K, Ca), так и вследствие растворения пород в приповерхностных условиях (Ca, Mg-низкотемпературных глин, ангидрита, аморфного кремнезема). Также на о. Саво распространены кислые (steam-heated) сульфатные воды.

Температуры формирования термальных вод руч. Горчиный, рассчитанные по Na-K-геотермометру, довольно высоки, ~ 200 °C (см. табл. 3). Для этих вод характерна сложная система взаимодействия с породой (см. рис. 8) и заметно различающийся химический состав. Мы полагаем, что различия в их химическом составе связаны с различной траекторией циркуляции метеорных вод.

Основная часть их движется в приповерхностных условиях или формирует поверхностные водотоки. При попадании в зону парогазовых выходов в верхней части термального поля грунтовая вода нагревается и разгружается в виде кислых горячих (кипящих) источников чуть ниже сольфатар. При более длинном пути движения (по поверхности, в виде грунтового стока или при смешанных условиях), эта вода взаимодействует с гидротермально измененными породами, слагающими термальное поле, и разгружается на нижних уровнях в виде нисходящих холодных и теплых источников. Другая часть по тектоническим нарушениям проникает на глубину в зону высоких температур и разгружается в нижней части сольфатарного поля в виде восходящих кипящих источников. В первом случае формируются Ca-SO<sub>4</sub> воды от кислых до слабощелочных, а во втором – слабощелочные Na-Ca-SO<sub>4</sub> воды. Различия в катионном составе этих двух групп источников (см. рис. 4) обусловлены взаимодействием воды с разными по составу породами. Вода приповерхностной циркуляции взаимодействует с верхним комплексом аргиллизированных пород, а вода более глубокой циркуляции находится в частичном равновесии с другим набором вторичных минералов, с пропицитизированными породами. Сульфат в обоих типах вод сформирован за счет окисления сероводорода сольфатар и за счет растворения вторичного ангидрита вмещающих пород. Незначительные концентрации Cl-иона в составе слабощелочных Na-Ca-SO<sub>4</sub> вод указывают на то, что циркуляция их осуществляется выше основного гидротермального резервуара, содержащего Na-Cl воды. Глубина погружения их может быть оценена по усредненной рассчитанной температуре формирования термальных вод, составляющей ~200 °C. Давление насыщенного пара при данной температуре составляет ~15 бар. При условии адиабатического подъема кипящей воды от зоны формирования к поверхности, глубина этой зоны должна быть не более 150 м.

Высокие концентрации бора обычно наблюдаются в высокотемпературных хлоридно-натриевых водах со значительными концентрациями хлорид-иона (до 15 г/л) [Bernard et al., 2011; Vegue et al., 2017]. На Курильских островах к подобным водам относятся воды источников, соседнего с о. Кетой о. Янкича, где концентрации бора достигают 97 мг/л [Таран и др., 1993]. Взаимодействие глубинных вод с осадочными породами также приводит к повышенным концентрациям бора в термальных водах, что характерно, к примеру, для Кошелевской гидротермальной системы, расположенной в южной части Камчатского полуострова [Калачева и др., 2016]. История развития о. Кетой исключает возможность накопления значительных толщ осадочных пород, а в ущелье руч. Горчиный разгружаются практически бесхлорные термальные воды. Поэтому вероятнее всего высокие

концентрации бора обусловлены не существованием источника бора, а процессом, приводящим к обогащению бора в термальной воде. Таким процессом, по нашему мнению, является частичная конденсация глубинного пара в паровой зоне. При равновесии вода–пар бор (в виде борной кислоты) в отличие от большинства газов, которые практически полностью переходят в пар, частично остается в воде. При температуре 200 °С в равновесных условиях в жидкой фазе растворено бора примерно на 2 порядка больше, чем в насыщенном паре [Ellis, Mahon, 1977; Bernard et al., 2011].

В целом структура гидротермальной системы вулкана Кетой должна быть схожа со структурой других высокотемпературных гидротермальных систем, в которых за счет рельефа со значительным перепадом высот образуются паровые зоны с соответствующей разгрузкой пара на верхних гипсометрических уровнях, и кипящих источников — на нижних. На Камчатке к подобным гидротермальным системам относятся: Мутновская, Паужетская, Кошелевская, Семьячкская. Гидротермальную систему вулкана Кетой можно представить как уменьшенный аналог вышеперечисленных систем Камчатки. Тепловое питание системы осуществляется остывающим очагом вулкана Кетой. Разгрузка глубинного резервуара происходит, возможно, ниже уровня моря, в отличие от вулcano-гидротермальных систем о. Шиащкотан и о. Кунашир с многочисленными береговыми источниками [Мархинин, Стратула, 1977; Kalacheva et al., 2015, 2017; Калачева и др., 2017].

#### *Вынос хлора и серы дренирующими водотоками*

Базисом дренирования о. Кетой являются Тихий океан и Охотское море. Единственным водотоком, дренирующим сольфатарное поле разрушенной постройки вулкана Кетой является руч. Горчичный, впадающий в Охотское море (см. рис. 1б). Вулкан Пик Палласа дренируется руч. Водопадный. Химические составы вод ручьев в устье представлены в табл. 3. По гидрохимическому типу, воды руч. Горчичный в устье относятся к Ca–Na–SO<sub>4</sub> типу с рН 6.79 и минерализацией 0.4 г/л. За фоновые концентрации хлор- и сульфат-ионов приняты воды оз. Малахитовое (см. табл. 3). Измеренный в июле 2016 г. расход руч. Горчичный в устье составлял 126 л/с при концентрации хлор-иона 10 мг/л и сульфат-иона 714 мг/л. Поскольку содержание хлор-иона в речных водах находится на уровне содержаний в фоновых водах, в расчете общего выноса эти данные не учитываются. С учетом фоновых содержаний сульфат-иона, ежесекундно в Охотское море поступает 89 г сульфата, что в пересчете на суточный вынос составляет 7.7 т. Концентрации основных анионов в устье руч. Водопадный (см. рис. 1а) составляют

165 мг/л хлор-иона и 474 мг/л сульфат-иона при общем расходе в 630 л/с. Соответственно, ежедневно водами руч. Водопадный выносятся почти 8.5 т Cl-иона и 22.3 т SO<sub>4</sub>-иона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различия в химическом составе термальных вод о. Кетой обусловлены разной глубиной фильтрации метеорных вод. Вода приповерхностной циркуляции формирует свой состав, растворяя минералы верхнего комплекса аргиллизированных пород, и охлаждается в приповерхностных условиях почти до фоновой температуры. Состав вод более глубокой циркуляции, которые выходят на поверхность в виде восходящих кипящих источников, обусловлен взаимодействием с набором вторичных минералов, характерных для зон пропилитизации. Низкие содержания хлорид-иона и повышенные содержания бора в кипящих водах и их катионный состав позволяют предположить, что вода этого типа представляет собой конденсат глубинного пара, образованный при температуре около 200 °С. Наличие паровой зоны, питающей термопроявления руч. Горчичный, подтверждается составом сольфатарных газов. Источниками поступления сульфат-иона в воды руч. Горчичный являются как окисленный H<sub>2</sub>S сольфатар, так и вторичные сульфатсодержащие минералы. Основные дренирующие водотоки о. Кетой выносят 8.5 т/сутки Cl и 30 т/сутки SO<sub>4</sub>.

Авторы искренне признательны К.В. Тарасову и И.Ф. Фарберову за помощь при проведении полевых работ, И.В. Чаплыгину и А.Б. Белоусову за предоставленные пробы воды, отобранные ими из оз. Глазок и оз. Малахитовое. Авторы также благодарят рецензентов за конструктивные замечания, учет которых значительно улучшил текст статьи. Ю.А. Таран благодарит за поддержку программы PASPA-DGAPA Национального университета Мексики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-17-20011.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барабанов Л.Н.* Гидротермы Курильской вулканической области / В двух книгах. Петропавловск-Камчатский: ИВ ДВНЦ АН СССР, 1976. 802 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.
- Зеленов К.К.* Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 213 с.



- Иванов В.В. О происхождении и классификации современных гидротерм // Геохимия. 1960. № 5. С. 443–449.
- Калачева Е.Г., Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нурдаев А.А. Геохимия парогидротерм Кошелеевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканонология и сейсмология. 2016. № 3. С. 41–56.
- Калачева Е.Г. Таран Ю.А., Котенко Т.А. и др. Гидротермальная система вулкана Менделеева, о. Кунашир, Курильские острова: геохимия и вынос магматических компонентов // Вулканонология и сейсмология. 2017. № 5. С. 18–35.
- Козлов Д.Н. Кратерные озера Курильских островов. Южно-Сахалинск: ГБУК “Сахалинский областной краеведческий музей”, ИМГиГ ДВО РАН, 2015. 112 с.
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 212 с.
- Набоко С.И. Химические типы вулканических вод // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974. С. 8–14.
- Новейший и современный вулканизм на территории России / Отв. ред. Н.П. Лаверов. М.: Наука, 2005. 604 с.
- Таран Ю.А. Геохимия геотермальных газов. М: Наука, 1988. 168 с.
- Таран Ю.А., Гавриленко Г.М., Черткова Л.В., Гричук Д.В. Геохимическая модель гидротермальной системы вулкана Ушишир (Курильские о-ва) // Вулканонология и сейсмология. 1993. № 1. С. 55–68.
- Таран Ю.А., Покровский Б.Г., Дубик Ю.М. Изотопный состав и происхождение воды в андезитовых магмах // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 440–443.
- Чешко А.Л., Есиков А.Д. Дейтерий и  $^{18}\text{O}$  в природных водах и осадках Камчатки и Курильских островов // Водные ресурсы. 1990. № 6. С. 121–129.
- Чирков А.М., Барабанов Л.И., Башарина Л.А., Зеленов К.К. Состояние некоторых вулканов Курильских островов летом 1970 г. // Бюлл. вулканол. станций. 1972. № 48. С. 33–39.
- Begué F., Deering C.D., Gravelly 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. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.03.008>
- 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 // Applied Geochemistry. 2011. V. 26. P. 2064–2073.
- Ellis A.J., Mahon W.A.J. Chemistry and Geothermal Systems. Acad. Press, 1977. 392 p.
- Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geoindicators // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 2749–2765.
- Giggenbach, W.F., Stewart M.K. Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas // Geothermics. 1982. V. 11. P. 71–80.
- Joseph E.P., Fournier N., Lindsay J.V. et al. Chemical and isotopic characteristics of geothermal fluids from Sulphur Springs, Saint Lucia // J. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2013. V. 254. P. 23–36.
- Kalacheva E., Taran Y., Kotenko T. Geochemistry and solute fluxes of volcano–hydrothermal systems of Shishkotan, Kuril Islands // J. of 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. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2016. V. 310. P. 118–131.
- Kalacheva E., Taran Y., Voloshina E., Inguaggiato S. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands // J. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2017. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2017.06.001
- Palandri J., Reed M.H. Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 1741–1767.
- Reed M.H., Spycher N.F. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 1479–1492.
- Smith D.J., Jenkin G.R.T., Naden J. et al. Anomalous alkaline sulphate fluids produced in a magmatic hydrothermal system – Savo, Solomon Islands // Chemical Geology. 2010. V. 275. P. 35–49.
- Spycher N., Peiffer L., Sonnenthal E.L. et al. Integrated multicomponent solute geothermometry // Geothermics. 2014. V. 51. P. 113–123.
- Taran Y., Kalacheva E., Melnikov D et al. Fumarolic vs hydrothermal fluxes of magmatic volatiles from Kuril island arc, NW Pacific. JpGU-AGU Joint Meeting 2017, Chiba, Japan. Abstract SGC52–02.
- 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 // Geological Society, London, Special Publications. 2014. P. 410–432.