

Научные статьи

УДК 551.21/23

ГИДРОГЕОХИМИЯ ЗАПАДНОГО СКЛОНА ВУЛКАНА КУНТОМИНТАР (о. ШИАШКОТАН, КУРИЛЫ)

© 2014 Е.Г. Калачева, Т.А. Котенко

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский,
683006; keg@kscnet.ru, kotenko@sakhalin.ru*

На основе гидрогеохимических данных, полученных в результате полевых работ, проведенных на острове Шиащкотан в 2011 г., приводится характеристика различных типов природных вод, включая конденсат фумарольных газов, разгружающихся на западном склоне вулкана Кунтоминтар. В исследуемом районе распространены холодные и термальные кислые минерализованные воды, соответствующие сульфатному типу с пестрым катионным составом. Конденсат фумарольных газов относится к хлоридному кальциевому типу с высоким содержанием бора. Формирование химического состава природных вод происходит за счет взаимодействия метеорных вод с гидротермально измененными породами. Газы вулкана Кунтоминтар имеют магматическое происхождение: их конечный состав сформирован в результате подъема флюида к поверхности и значительного разбавления его метеорной водой в близповерхностных условиях.

Ключевые слова: природные воды, вулкан, газ, конденсат, химический состав.

ВВЕДЕНИЕ

Шиащкотан — один из островов Онекотанского блока Большой Курильской гряды (рис. 1). Одной из основных морфологических структур острова является многоцентровой вулканический массив Кунтоминтар средне плейстоцен-голоценового возраста, состоящий из 10 вулканических форм. Центральное положение в массиве занимает существенно пирокластический стратовулкан (Новейший..., 2005) Кунтоминтар типа Сомма-Везувий. В строении вулканического массива отмечена (Стратула, 1969) смена вверх по разрезу переслаивающихся толщ лавовых и пирокластических потоков базальтового, андезибазальтового и андезитового составов. Фундаментом массиву служат вулканогенные образования неогенового возраста.

Исследуемая территория площадью около 10 км² находится на западном склоне массива Кунтоминтар (рис. 2) и пространственно совпадает с кальдерой или котловиной-кальдерой (Стратула, 1969) Западная. В формировании кальдеры, помимо ледниковой эрозии и вулкано-

тектонических опусканий, существенную роль сыграли направленные взрывы центрального кратера, в пределах которого сосредоточена современная гидросольфатарная деятельность вулкана (рис. 2). Развитие четвертичного вулканизма на острове Шиащкотан сопровождалось интенсивными тектоническими и вулкано-тектоническими движениями. Одним из наиболее выраженных разломов является радиальный разлом северо-восточного простирания, протягивающийся от вершины до подножия вулкана Кунтоминтар (рис. 1). К нему приурочен глубокий каньон, выработанный руслом ручья в вершине которого авторами обнаружены две парогазовые струи (рис. 2), трассируемые трещиной. Скорость верхней, более сильной струи по визуальной оценке составляет около 10 м/с.

Поверхностные и подземные воды, распространенные на склонах вулкана исследовались в 1960–1970 гг. (Мархинин, Стратула, 1977; Стратула, 1969). В этот же период Л.Н. Барабановым¹

¹Барабанов Л.Н. Гидротермы Курильской вулканической области. Петропавловск-Камчатский: Фонды ИВиС ДВО РАН, 1976. Т. 1. 459 с.

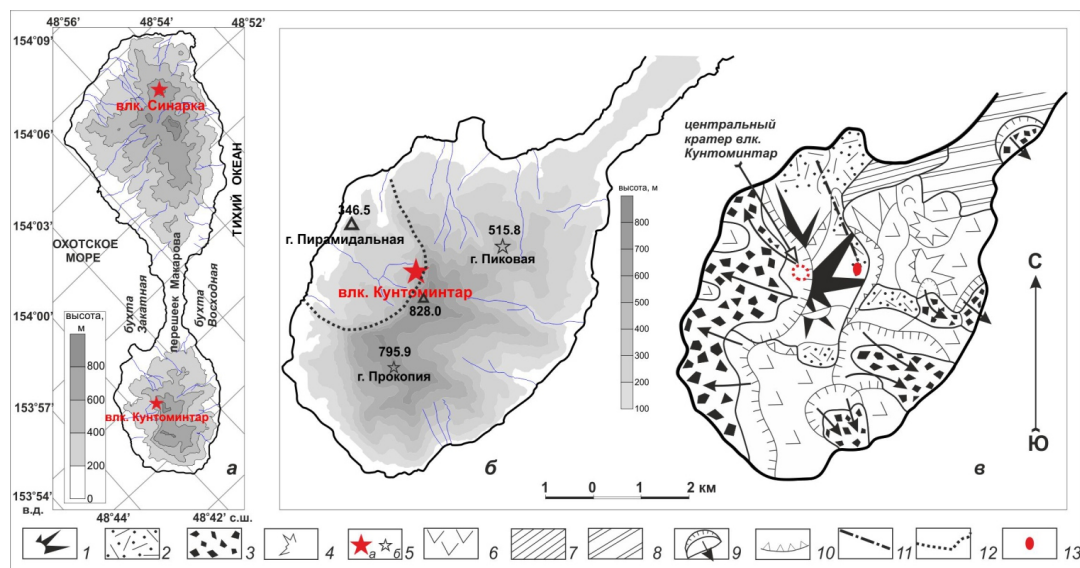


Рис. 1. Топографическая (а, б) и геолого-геоморфологическая (в) карты-схемы о. Шишкотан. Составлена по (Атлас ..., 2007, Новейший ..., 2005). Отложения голоценового возраста (андезиты): 1 – крупные вулканические постройки; 2 – пемзовые пирокластические покровы; 3 – обвальными-осыпные отложения. Отложения позднелайстоцен-голоценового возраста (базальт-андезитовые породы): 4 – фрагменты вулканических построек, выраженные в рельефе; 5 – вулканы: а – действующие, б – потухшие. Отложения средне-позднелайстоценового возраста (андезиты, андезибазальты, базальты): 6 – фрагменты вулканических построек, не сохранившие первичного рельефа; 7 – абразионные морские террасы; 8 – вулканогенно-осадочные породы (туффиты, туфы и лавы от базальтового до андезитового состава) неогенового возраста; 9 – вулcano-сейсмотектонические обвалы; 10 – эрозионные уступы; 11 – разрывные нарушения, выраженные в рельефе; 12 – граница кальдеры Западная; 13 – термальная площадка, обнаруженная в 2011 г.

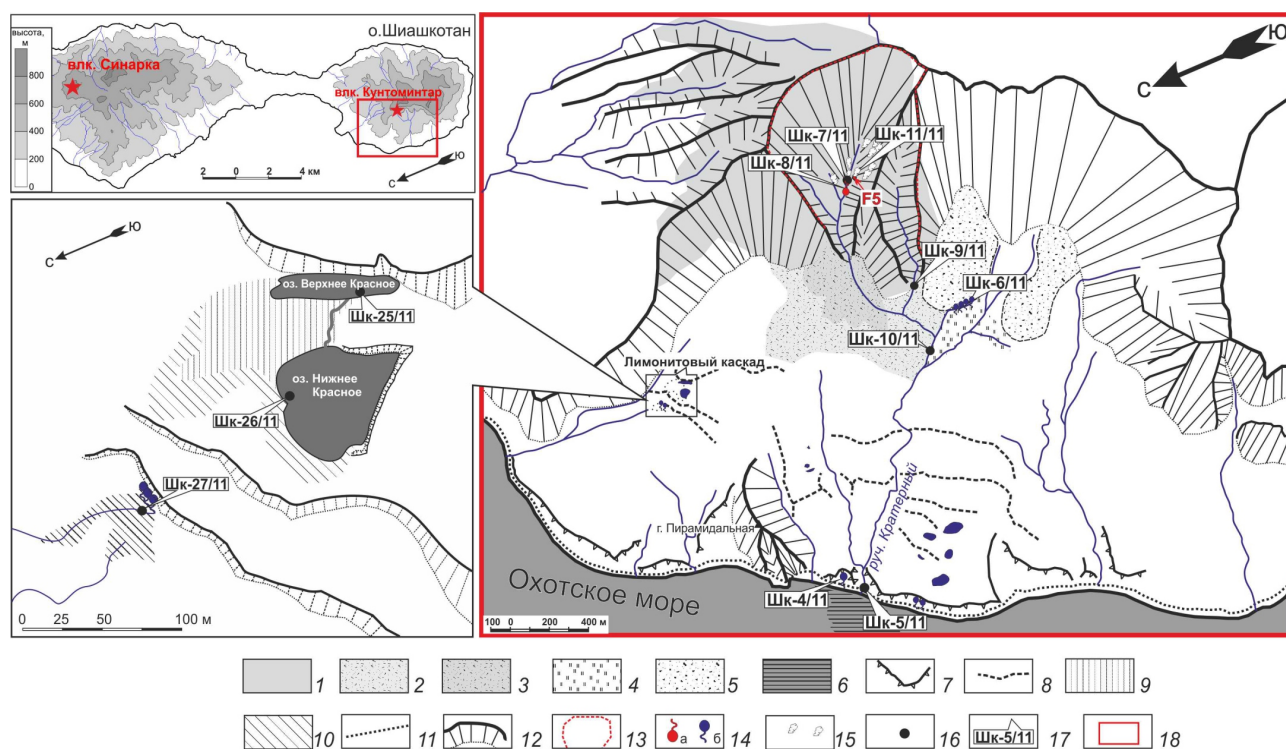


Рис. 2. Карта-схема западного склона вулкана Кунтоминтар: 1 – область распространения гидротермальных изменений, 2 – конус выноса рыхлого пирокластического материала, 3 – пирокластический поток, 4 – заболоченный участок, 5 – обвальные отложения, 6 – зона смешения морских и речных вод, 7 – береговые обрывы, 8 – эрозионные уступы, 9 – лимонитовые отложения, 10 – область островного распространения лимонитовых отложений, 11 – береговая черта, 12 – стенки кальдеры, 13 – граница центрального кратера вулкана Кунтоминтар, 14 – источники: а – термальные, б – холодные, 15 – фумаролы; 16 – место отбора водных проб, 17 – номера водных проб; 18 – район исследования.

была выделена Кунтоминтарская гидротермальная система, пространственно и генетически связанная с одноименным вулканом. Фумаролы вулкана Кунтоминтар опробовались в 1970 г. (Чирков и др., 1972) и в 1986 (Таган, 1992, 2009). В июне-июле 2011 г. авторы провели гидрохимическое опробование в кальдере Западная и отобрали пробы газа в центральном кратере вулкана Кунтоминтар. Результаты исследований представлены в данной статье.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДИКА РАБОТ

Измерения физико-химических параметров вод термальных источников и речных вод (рН, Eh, количество растворенных солей и температура) проводились непосредственно в точках отбора проб с помощью портативного анализатора Multi 340i/SET немецкой фирмы WTW. Для отделения растворенной части и тонких коллоидов от взвеси пробы воды фильтровались на месте отбора через мембранный фильтр 0.45 м. Далее пробы помещались в специальную пластиковую тару объемом 0.5 л для проведения общего химического анализа.

Отбор фумарольных газов проводился барботажным жидкостным поглотительным методом в вакуумированные барботеры емкостью 270–300 мл из кварцевого стекла с щелочным поглотителем (4М раствор КОН) (Giggenbach, 1975) и применением титановой газоотборной трубки. Конденсат фумарольного газа отбирался в сухой барботер с принудительной прокачкой газа и охлаждением стенок снегом.

Для определения дебитов источников и водотоков использовались объемный и поплавковый методы, подробное описание которых представлено в (Лучшева, 1983).

Химический анализ проб (водных, газовых и осадка) выполнялся в Аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Абсорбированные компоненты в пробах газа (H_2S , SO_2 , HCl , CO_2) определялись стандартными методами: потенциометрическим, иодометрическим. Неабсорбированные газы (H_2 , CO , CH_4 , N_2 , O_2 , Ar , He) определялись методом газовой хроматографии. Для выполнения химического анализа водных проб, включающего определение ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , F^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_3BO_3 , H_4SiO_4 , и ряда микроэлементов (As, Pb, Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Cd, V, Cr) были использованы методы классической химии (объемные, весовые, комплексонометрические, колориметрические) и физические: атомно-абсорбционные, фотометрии пламени, потенциометрические, ионная хроматография. Химический анализ осадка выполнялся методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

В отдельных водных пробах микроэлементный состав более широкого спектра, включая Li, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Sn, Cd, Cs, Ba, Pb и редкоземельные элементы, определялся в аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) методом индуктивной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS).

Обработка гидрогеохимических данных, термодинамические расчеты и графическое отображение химического состава термальных вод проводились с помощью компьютерных программ WATERQ4 (Ball, Nordstrom, 1991) и AQUACHEM 5.1 (AquaChim..., 2006).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Основные водопроявления кальдеры Западная. Основным водотоком кальдеры является ручей Кратерный (рис. 2). Правый исток зарождается на сольфатарных полях центрального кратера, где сосредоточена основная часть термопроявлений вулкана Кунтоминтар, представленная многочисленными выходами парогазовых струй и термальными источниками. Парогазовые выходы наблюдаются на дне и стенках кратера. Наиболее мощные выходы пара и газа расположены в верхней части южного борта кратера. На дне кратера, в руслах временных водотоков расположены фумаролы с температурами, в среднем, до 156°C. Выходы их на поверхность сопровождаются обильным отложением самородной серы. Наиболее высокая температура 480°C отмечена на устье фумаролы F5, из нее авторами были отобраны газ и его конденсат.

Выходы термальных вод сосредоточены вдоль ручья Кратерный. Ранее (Мархинин, Стратула, 1977) здесь были обнаружены около 20 однотипных выходов ультракислых (рН 1.5–1.9) высокотемпературных (до 80°C) термальных вод с небольшими дебитами (< 0.3 л/с) и минерализаций до 7.7 г/л. Один из источников дебитом 0.5 л/с, расположенный на левом берегу ручья Кратерного (рис. 2), был опробован авторами. Температура его составляет 64°C, рН = 2.16, Eh = +311 мВ при минерализации воды 5.4 г/л. Термальная вода поступает в русло ручья Кратерного. На выходе из кратера расход ручья составляет 4 л/с, температура воды – 18.4°C, рН = 2.42, Eh = +265 мВ.

Левый исток берет начало в каньонообразном ущелье, прорезающем южный склон центрального кратера. На выходе из ущелья его температура составляет 21.1°C, рН = 2.60, Eh +234 мВ. Расход воды 2.5 л/с.

Ниже слияния истоков, ручей Кратерный принимает воды левого притока, сформированного многочисленными выходами под-

земных вод, разгружающихся из под осыпных отложений. Дебиты отдельных источников, в среднем, составляют 1 л/с. Общая разгрузка по визуальным оценкам достигает 10-15 л/с. Все выходы довольно однотипны, имеют схожие физико-химические показатели. Температура воды не превышает 7-8°C, среднее значение pH = 4.30, Eh = +148 мВ. Разгрузка подземных вод сопровождается интенсивным выпадением в осадок гидроокислов железа, формирующих плащи от ярко-оранжевого до кирпичного цвета. Железистый плащ прослеживается вдоль всего сформированного водотока вплоть до слияния его с ручьем Кратерный.

На этом же участке в ручей Кратерный поступают воды многочисленных мелких ручейков, сформированных на заболоченном участке и воды крупного притока, исток которого находится у юго-восточной части стенки кальдеры.

После впадения вышеописанных притоков расход ручья Кратерный увеличивается до 60 л/с, температура воды уменьшается до 13.6°C, pH = 2.86, Eh = +203 мВ. Далее ручей пересекает кальдеру и впадает в Охотское море. За счет вод многочисленных мелких ручейков, поступающих в основное русло на всем его протяжении, и слияния (в нижней части) с крупным правым притоком, дебит воды в устье возрастает практически в 10 раз и достигает, ориентировочно, 500 л/с. Вода в устье ручья и в зоне его впадения в Охотское море радиусом 50-60 м имеют молочный цвет за счет выноса большого количества взвешенного материала.

Помимо ручья Кратерный кальдеру дренируют многочисленные ручьи, ниспадающие водопадами в устьевой части в Охотское море. Расходы их, в среднем, не превышают 7-10 л/с, начало они берут из небольших террасовых озер или из отдельных промоин. В озерах, в руслах ручьев и в отделяющихся от них мелких протоках из воды происходит выпадение гидроокиси железа в больших количествах. Красные пятна железистых осадков прослеживаются между зарослями кустарника в различных частях кальдеры. Наиболее крупным подобным проявлением является Лимонитовый каскад (Л.Н. Барабанов¹), состоящий из Верхнего Красного и Нижнего Красного озер (рис. 2, врезка). По оценкам Л.Н. Барабанова¹, Лимонитовый каскад представляет собой современное железорудное месторождение объемом около 5 млн. м³. В 60-70-х гг. XX-го в. отдельные участки Лимонитового каскада подвергались искусственному планированию и террасированию для упорядочения стока воды.

По состоянию на июнь-июль 2011 года озеро Верхнее Красное Лимонитового каскада расположено на высоте 195 м над уровнем моря на ле-

вом пологом берегу долины безымянного ручья, текущего от вулкана Кунтоминтар к Охотскому морю вдоль северной стенки кальдеры. Длина озера 60 м, ширина 12 м, глубина до 3 м. Вода прозрачная с бирюзовым оттенком. Пополнение водных запасов озера происходит только за счет разгрузки подземных вод непосредственно в озеро. Водный баланс поддерживается поверхностным и подземным стоком северо-западного направления. Температура воды составляет 10.8°C, pH=3.33, Eh=+167 мВ. Дно озера покрыто толстым слоем светло-желтого лимонита, из которого состоят и его берега.

Озеро Нижнее Красное Лимонитового каскада расположено на небольшом удалении (30 м) и на 5 м ниже от озера Верхнее Красное. Питание его осуществляется как за счет поступления вод из озера Верхнее Красное, так и за счет разгрузки подземных вод непосредственно в озеро. Оно имеет округлую форму при длине до 50 м и ширине до 40 м. Глубина озера в центральной части более 3 м. Вода прозрачная с бирюзовым оттенком. На дне оседает тонкий осадок лимонита и глины. Температура воды у берега в солнечную погоду достигает 20°C, на расстоянии 2-3 м от берега уже не превышает 11°C, pH = 3.32, Eh +185 мВ. Из озера осуществляется только подземный сток. Переход его в поверхностный происходит на расстоянии около 80 м от западного берега озера Нижнее Красное. Разгрузка носит линейный характер. Воды сформированных многочисленных ручейков собираются в единый ручей, текущий в сторону Охотского моря. На месте разгрузки также происходит выпадение в осадок гидроокислов железа, русла ручейков целиком выполнены лимонитом буровато-красного цвета. Температуры воды составляет 12.2°C, pH = 3.60, Eh = +166 мВ.

В береговой зоне в обрывах морских террас, представленных измененными коренными породами, наблюдаются многочисленные источники с холодной водой (T = 9.5°C) и кислой реакцией (pH = 3.6), которые стекают в Охотское море. Разгрузка вод сопровождается выпадением осадка белесого цвета, образующего на береговых валунах тонкий налет.

Химический состав вод кальдеры. Специфические геологические и гидрогеологические условия района привели к формированию гидрохимических типов вод, отличных по химическому составу, как от поверхностных вод, распространенных за пределами кальдеры, так и от морских и атмосферных вод (табл. 1, рис. 3). Классификация вод на отдельные типы приведена по катионам и анионам, концентрации которых превышают 20 мг*экв % от общей суммы.

По химическому составу термальные воды центрального кратера вулкана Кунтоминтар и

Таблица 1. Общий химический состав природных вод западного склона вулкана Кунтоминтар, мг/л.

	Шк-4/11	Шк-5/11	Шк-6/11	Шк-7/11	Шк-8/11	Шк-9/11	Шк-10/11	Шк-11/11	Шк-25/11	Шк-26/11
Тип вод	Al-Mg-SO ₄	Al-Ca-SO ₄	Ca-Mg-SO ₄	Al-Ca-SO ₄	Al-Ca-SO ₄	Al-Ca-SO ₄	Al-Ca-SO ₄	Ca-Cl	Ca-Al-SO ₄	Ca-Al-SO ₄
T, °C	9.5	9.4	7.1	18.4	64.5	21.1	13.6	-	11.5	20.1
pH	3.58	2.92	4.30	2.30	2.16	2.60	2.86	1.70	3.33	3.32
Еh	179	198	148	265	311	234	203	310	167	185
S, µS/cm	2110	1460	607	6580	3380	3790	1547	10080	1990	1840
Cl ⁻	67	67	24	312	462	185	43	888	36	21
HSO ₄ ⁻	-	39	-	566	668	240	43	97	29	29
SO ₄ ²⁻	1258	691	346	3270	2795	2547	687	123	1411	1358
H ⁺	-	1.4	-	6.2	8.6	3.1	1.6	24	0.6	0.5
Na ⁺	64	23	16	64	64	50	21	0.7	62	57
K ⁺	1.9	1.4	1.6	1.9	1.9	1.9	1.2	1.6	3.8	3.8
Ca ²⁺	108	98	68	413	365	297	76	76	297	208
Mg ²⁺	103	8.8	30	27	29	22	29	4.9	36	70
Fe _{общ.}	<0.1	2.2	<0.1	195	181	147	14	<0.1	<0.1	<0.1
Al ³⁺	93	63	7.2	356	338	260	57	<0.3	70	70
NH ₄ ⁺	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	0.1	0.1	1.3	1.0	1.2	1.0
H ₃ BO ₃	<0.3	2.0	<0.3	2.0	11	11	<0.3	80.9	11	11
H ₄ SiO _{4 p}	178	108	95	199	507	266	106.	2.3	170	162
Минерализация	1873	1105	588	5414	5429	4028	1080	1299	2128	1994
Место отбора пробы	разгрузка подземных вод	устье ручья Кратерный	разгрузка подземных вод	ручей Кратерный, исток 1	термальный источник в центральном кратере	ручей Кратерный, исток 2	ручей Кратерный,	конденсат фумарольного газа	Лимонитовый каскад, оз. Верхнее Красное	Лимонитовый каскад, оз. Нижнее Красное

Примечание: аналитик А.А. Кузьмина.

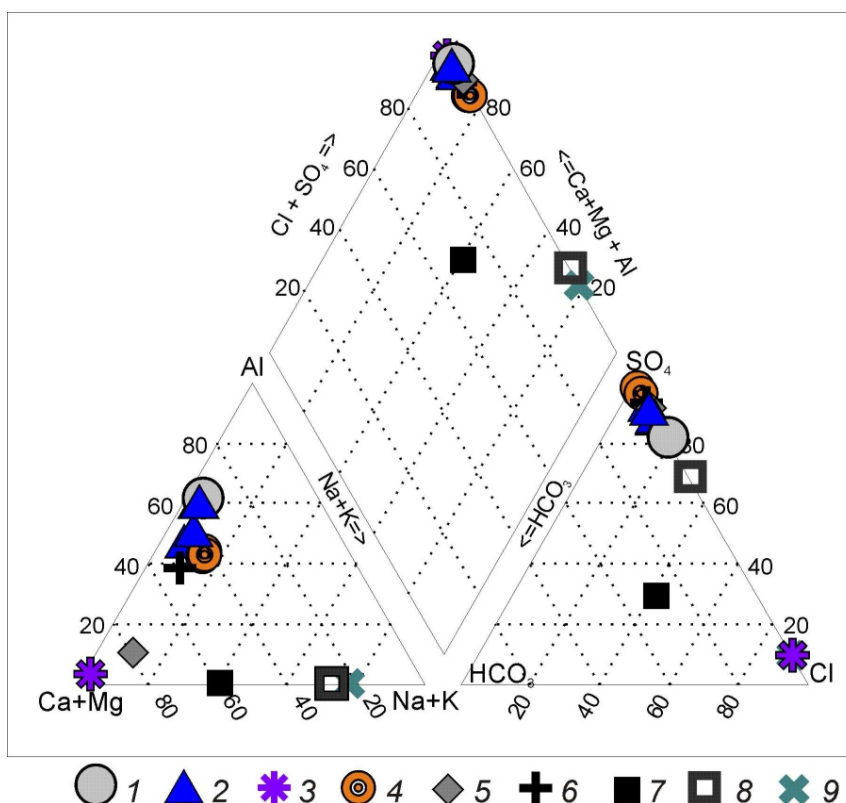


Рис. 3. Диаграмма химического состава исследуемых вод (диаграмма Пайпера (Piper plot)) (AquaChim 5.1..., 2006): 1 – термальные воды центрального кратера вулкана Кунтоминтар, 2 – ручей Кратерный, 3 – конденсат фумарольного газа, 4 – озера Лимонитового каскада, 5 – источники из-под обвальных отложений, 6 – источники в береговой зоне, 7 – поверхностные воды за пределами котловины-кальдеры, 8 – атмосферные осадки (дождь), 9 – Охотское море.

воды истоков ручья Кратерный относятся к Al-Ca-SO₄ (табл. 1) типу вод с высокими содержаниями Fe³⁺ (до 195 мг/л) и растворенной кремнекислоты. Максимальная концентрация H₄SiO₄ (507 мг/л) обнаружена в левом истоке ручья Кратерный. Для него характерна и наибольшая минерализация воды (5430 мг/л) из всех опробованных водопроявлений. Соотношения макрокомпонентов в водах ручья Кратерный и кислотность остаются практически неизменными до устья при значительном уменьшении минерализации до 1105 мг/л (табл. 2), что связано с разубоживанием речных вод с водами менее минерализованных притоков. Конденсат фумарольных газов в кратере вулкана Кунтоминтар по составу резко отличается от состава терм и соответствует Ca-Cl (рис. 3) гидрохимическому типу с минерализацией 1.3 г/л. В конденсате определено наибольшее содержание H₃BO₃ (81 мг/л) (табл. 1).

Все остальные опробованные источники и поверхностные воды в пределах кальдеры вулкана также являются сульфатнокислыми с переменным катионным составом. Основными компонентами катионной части являются Ca²⁺, Al³⁺, Mg²⁺ (рис. 3). Минерализация вод колеблется от 500 до 2000 мг/л. Количество растворенной кремнекислоты в них стабильно высокое, и в среднем составляет 170 мг/л. Химический со-

став озера Лимонитового каскада практически идентичен за исключением соотношения концентраций Ca/Mg. Если для вод озера Верхнее Красное характерно преобладание Ca над Mg в 8 раз (табл. 1), то для вод озера Нижнее Красное их соотношение уменьшается до трех раз. В разгрузке ниже озера соотношение концентраций Ca/Mg уже составляет 0.6. Изменения происходят как за счет уменьшения кальция, так и за счет относительного увеличения магния в воде. Подобное перераспределение, вероятно, связано с разными миграционными способностями этих элементов. Магний более подвижный элемент и задерживается в воде, тогда как кальций соосаждается вместе с железом. Это подтверждается химическим анализом осадка, отобранного на берегу озера Верхнее Красное. На 94.40% он состоит из гидроокислов железа с примесью различных элементов, в первую очередь Al (0.23%), Si (1.10%) S (3.84%). Также присутствует Ca (0.017%), тогда как Mg в осадке не обнаружен.

Сравнительные геохимический анализ распределения концентраций макрокомпонентов в различных типах исследуемых вод (рис. 4) показал следующее. Несмотря на то, что воды характеризуются различными содержаниями основных макрокомпонентов (табл. 1), профили их концентраций (в мг-экв/л) в целом схожи, что

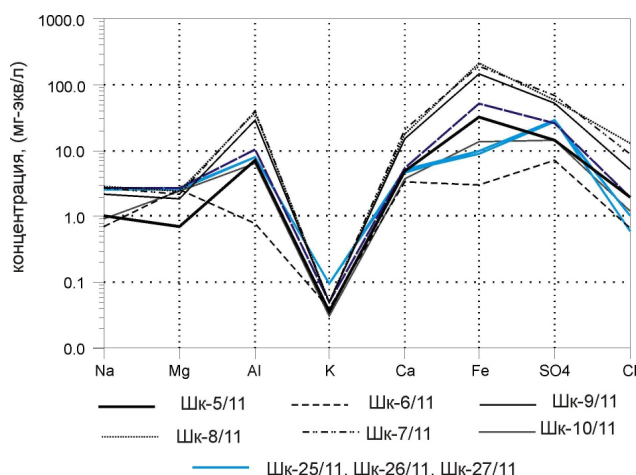


Рис. 4. Профили содержания макрокомпонентов в исследуемых водах (график Шоллера (Schoeller plot)) (AquaChim 5.1..., 2006).

может свидетельствовать о подобных условиях формирования химического состава вод. Разнообразие в количественных характеристиках определяется, как различной степенью разубоживания метеорными водами, так и различной скоростью выпадения из раствора в осадок некоторых макрокомпонентов, таких как Fe, Al.

По результатам расчетов, выполненных с помощью компьютерной программы WATERQ4, выявлено, что основными формами миграции макрокатионов в исследуемых водах являются аква-ионы и сульфатные комплексы. Щелочные металлы (K, Na) находятся в воде всех водопроявлений в виде одновалентных катионов (Me^+). Помимо растворенной формы, на которую в среднем приходится 24%, алюминий содержится в сульфатных комплексах в виде $Al(SO_4)_2^-$ (8%) и $AlSO_4^+$ (67%). Железо, во всех пробах, где оно обнаружено, формирует наиболее широкий спектр форм. Расположение их в порядке убывания выглядит следующим образом: $FeSO_4^+ >> FeOH^+ > Fe(SO_4)_2^- = Fe_3^{+} > Fe(OH)_2^-$. Основной формой миграции для Ca и Mg является также аква-ионы (Me^{2+}), при подчиненном значении (25-27%) сульфатных комплексов (в основном $MeSO_{4aq}$). Следует отметить, что по всей длине ручья Кратерный формы миграции отдельных макрокомпонентов остаются неизменными. Это связано, в первую очередь, с гидрографическими характеристиками ручья. При небольшой общей протяженности для него характерен значительный перепад высот между истоком и устьем. Средний продольный уклон ручья Кратерный составляет 0.11. Это позволяет компонентам мигрировать с водами ручья к базису дренирования практически без потерь и изменения форм миграции.

В микрокомпонентном составе исследуемых вод следует отметить высокие концентрации (до 5 мг/л) марганца практически во всех типах вод (табл. 2). Максимальные содержания ванадия

(0.256 мг/л), цинка (0.315 мг/л), стронция (0.634 мг/л) обнаружены в водах термального источника (рис. 2, табл. 1, т. Шк-8/11) в Центральном кратере. Здесь же непосредственно в водах ручья Кратерный зафиксировано наибольшее количество мышьяка (0.774 мг/л).

Отличительной особенностью конденсата фумарольного газа вулкана Кунтоминтар являются высокие концентрации брома (1.033 мг/л), стронция (0.452 мг/л), свинца (0.347 мг/л) и незначительные содержания марганца (0.037 мг/л).

Тяжелые металлы и металлоиды в виде примесей содержатся и в серных постройках донных фумарол. Химический анализ серы, отобранной у фумаролы, расположенной у уреза воды ручья Кратерный (рис. 2) показал наличие Pb (699 г/т), As (599 г/т), Cu (77 г/т), Zn (7 г/т), Rb (10 г/т), Sr (8 г/т). Воды озер Лимонитового каскада характеризуются низкими содержаниями микроэлементов. Концентрации многих из них находятся ниже предела обнаружения (табл. 2).

Наличие высоких содержаний Mn в водах может свидетельствовать о скрытых скоплениях в пределах исследуемой территории марганцевых руд (например манганита и/или псиломелана), сформировавшихся в результате низкотемпературного гидротермального метаморфизма. Отсутствие значимых содержаний микрокомпонентов в озерных водах Лимонитового каскада связано с наиболее благоприятными, по сравнению с другими видами природных вод района, условиями для осадконакопления. Вместе с железом из вод озера практически полностью высаживаются многие микрокомпоненты. Химический анализ лимонита, отобранного между озерами Верхнее Красное и Нижнее Красное показал наличие в примесях Mn (~100 г/т), Cu (103 г/т), Zn (305 г/т), V (49 г/т), Rb (33 г/т), Sr (5 г/т), тогда как в воде они все, за исключением Mn, не выявлены.

Термодинамическое моделирование. Как известно, основой для проведения анализа химических равновесий в водных растворах является установление степени их насыщения тем или иным растворенным элементом или соединением. Степень насыщения раствора выражается через отношение произведений активностей ионов (IAP) к произведению констант диссоциации образуемых ими соединений (K_T). Степень насыщения выражает фактическую долю участия вещества реакции, причем эта доля сравнивается с количеством, соответствующим константе реакции в разбавленном растворе. Выраженная в логарифмической форме, степень насыщения (SI) имеет вид (Merkel, Planer-Friedrich, 2005):

$$SI = \lg \frac{IAP}{K_T} \quad (1)$$

Величина равная +1 указывает на десятикратное перенасыщение, а -2 на стократное недонасыщение раствора по отношению к некой минеральной фазе. Фактически, равновесие может наступать в диапазоне значений от -0.2 до +0.2. Если значения $SI < -0.2$, то водный раствор недонасыщен, а если $SI > +0.2$, то перенасыщен по отношению к данному минеральному соединению.

Величины индексов насыщения опробованных вод (рис. 5), рассчитанные с помощью программного пакета WATEQ4F (Ball, Nordstrom, 1991), указывают на то, что все исследуемые воды близки к равновесию с силикатными (рис. 5б) (кристоболит, кварц, халцедон, силикогель) минералами, перенасыщены по отношению к гидроокислам железа (гетит, гематит) и несколько недонасыщены окислами алюминия (диаспор, гиббсит) (рис. 5а). В отношении сульфатных (ангидрид, ярозит, алунит) минералов и листовых силикатов (каолинит, аллофан, пиррофилит и др.) наблюдается разделение по типам вод. Воды, формирующиеся в пределах Центрального кратера, недонасыщены этими соединениями, в то время как озера и источники, расположенные непосредственно в кальдере, перенасыщены ими (рис. 5б, 5в). Кроме того, все исследуемые воды сильно неравновесны по отношению ко всем порообразующим минералам. Результаты проведенных термодинамических расчетов согласуются с минералогическим составом вмещающих пород. В составе образцов, отобранных нами в пределах кальдеры, обнаружены самородная сера, лимонит, гетит, опал, гипс, натроалунит. Согласно данным, представленными Л.Н. Барабановым¹, верхний комплекс отложений котловины-кальдеры представлен продуктами извержений центрального, северо-восточного и южного кратеров. Ими сложены и насыпные конусы, и агломератовые потоки, четко выраженные в рельефе кальдеры. Продукты этих извержений представлены гидротермально измененной пирокластикой и обломками спекшихся и рыхлых туфов и плитчатых лав, погруженные в песчано-глинистую массу, представляющей собой продукт физического и газогидротермального разрушения этих обломков. В основном это переработанные до белых, красных и синих глин андезиты, в состав которых входят каолинит с примесью алунита, пиррофилита, ферригалуазита, гидроокислов и окислов железа, алюминия. Встречаются корочки аморфной серы, налеты сульфатов, полосы кремнезема (халцедона, опала).

Геохимия фумарольных газов. Газ и конденсат, состав которых представлены в табл. 1 и 3, отбирались из фумаролы F5 вулкана Кунтоминтар 24.06.2011 г. В состав фумарольных

газов, как правило, входят три основных компонента: «первичный» магматический компонент, отделяющийся непосредственно от магмы; «вторичный» гидротермальный компонент, отделяющийся от преимущественно двухфазной гидротермальной системы, а также метеорный пар (Таран, 1988). Для некоторых из компонентов существуют характерные интервалы сочетания концентраций, которые используются для определения происхождения вулканических газов (Giggenbach, 1992).

Нами были рассмотрены тройные диаграммы относительного содержания $\text{CO}_2\text{-HCl-(H}_2\text{S+SO}_2\text{)}$ (рис. 6а) и $\text{N}_2\text{-Ar-He}$ (рис. 6б). Для сравнительной характеристики полученных результатов в построении диаграмм использованы данные по низко- и среднетемпературным газам вулкана Эбеко (о. Парамушир, Курильские острова) и высокотемпературным газам андезитовых вулканов (литературные источники указаны в подписях). По относительному содержанию главных компонентов доминирующее положение занимает углекислый газ. Несмотря на достаточно высокую температуру газов вулкана Кунтоминтар, их компонентный состав отличен от высокотемпературных газов андезитовых вулканов (рис. 6а), для которых наблюдаются более высокие относительные содержания газов серы и хлора, а по данным работы (Таран, 2009) для вулканов Камчатки и Курил отношение C/S близко к 1. Наиболее близки по составу к газам вулкана Кунтоминтар высокообводненные фумаролы, расположенные в кратерах вулканов Эбеко и Уайт Айленд (Новая Зеландия).

Используя данные относительного содержания He, Ar, N_2 в газах, можно оценить поступление этих компонентов из основных геохимических резервуаров зоны субдукции (Giggenbach, 1992). По современным представлениям (Wallace, 2005) флюиды зоны субдукции поступают в область генерации магм из четырех резервуаров: мантийного клина, измененной океанической коры (AOC – Altered Oceanic Crust), океанических осадков (SED – Sediments) и континентальной коры (CC – Continental Crust). Основной вклад в состав магматических газов зон субдукции вносят газы, выделяющиеся из субдуцируемых осадков и измененных базальтов океанической коры. Метеорные воды (ASW) представляют отдельный источник и смешиваются с магматическими флюидами вблизи поверхности. Вместо данных по составу флюидов мантийного клина корректным приближением считается использование данных по составам газов базальтов срединно-океанических хребтов MORB (Mid-Ocean Ridge Basalts).

Для сравнительной характеристики на диаграмме относительного содержания N_2 , Ar и He

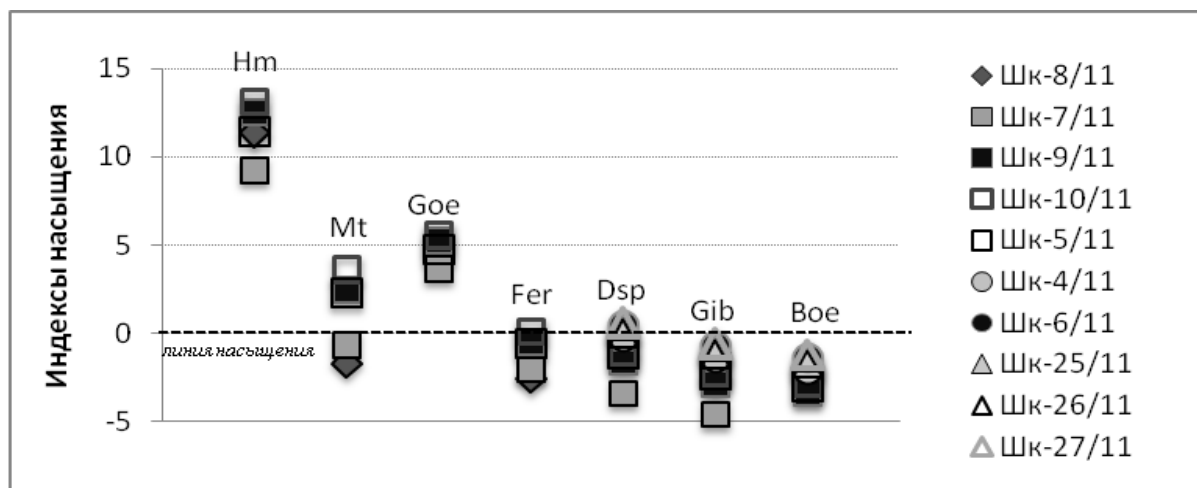
Таблица 2. Микрокомпонентный состав природных вод западного склона вулкана Кунтоминтар, мг/л.

	Шк-4/11	Шк-5/11	Шк-6/11	Шк-7/11	Шк-8/11	Шк-9/11	Шк-10/11	Шк-11/11	Шк-25/11	Шк-26/11
Li	0.25	0.010	не опр.	не опр.	0.042	не опр.	не опр.	0.007	< 0.001	< 0.001
P	1.68	0.087	не опр.	не опр.	0.644	не опр.	не опр.	0.123	0.001	0.001
Sc	0.00	0.007	не опр.	не опр.	0.057	не опр.	не опр.	< 0.001	< 0.001	не обн.
Ti	0.051	0.07	0.015	0.042	0.048	0.013	0.01	0.456	< 0.001	0.011
V	< 0.001	0.002	< 0.001	0.101	0.256	0.032	0.013	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Cr	0.03	0.017	не опр.	не опр.	0.009	не опр.	не опр.	0.013	< 0.001	не обн.
Mn	3.917	2.118	2.227	5.122	4.213	2.709	2.198	0.037	3.445	3.345
Co	0.026	0.009	0.002	0.031	0.002	0.002	0.008	< 0.001	0.006	0.007
Ni	0.013	0.06	0.004	0.01	0.006	0.005	0.008	0.029	0.006	0.005
Cu	0.014	0.004	0.002	0.04	< 0.001	0.006	0.005	0.0013	0.002	0.003
Zn	0.05	0.048	0.042	0.049	0.315	0.307	0.05	4.335	0.047	0.048
As	0.005	0.021	< 0.001	0.774	0.337	0.003	0.028	< 0.001	0.004	0.005
Se	0.06	0.001	не опр.	не опр.	0.005	не опр.	не опр.	0.007	не обн.	< 0.001
Br	0.61	0.137	не опр.	не опр.	0.596	не опр.	не опр.	1.033	0.028	0.012
Rb	0.02	0.004	не опр.	не опр.	0.025	не опр.	не опр.	0.001	не обн.	не обн.
Sr	0.11	0.287	не опр.	не опр.	0.634	не опр.	не опр.	0.452	< 0.001	< 0.001
Y	0.05	0.022	не опр.	не опр.	0.098	не опр.	не опр.	0.001	не обн.	не обн.
Zr	0.00	0.001	не опр.	не опр.	< 0.001	не опр.	не опр.	0.001	не обн.	не обн.
Sn	0.02	0.001	не опр.	не опр.	< 0.001	не опр.	не опр.	0.003	не обн.	не обн.
Cd	0.002	0.001	< 0.001	0.011	0.004	0.001	0.001	0.023	< 0.001	< 0.001
Cs	0.00	< 0.001	не опр.	не опр.	0.001	не опр.	не опр.	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Ba	0.16	0.008	не опр.	не опр.	0.020	не опр.	не опр.	0.019	не обн.	не обн.
Pb	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.347	< 0.001	< 0.001

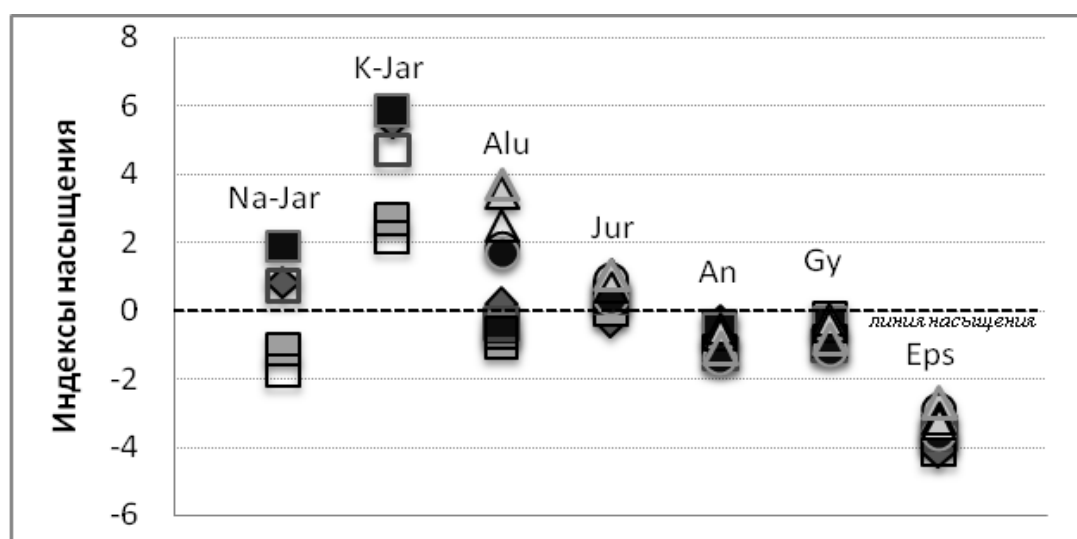
Таблица 3. Средний состав фумарольного газа вулкана Кунтоминтар, мол. %

Дата отбора	Т°С	Н ₂ О	Без Н ₂ О										S/Cl	S/C	CO ₂ /H ₂
			CO ₂	H ₂ S	SO ₂	HCl	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	O ₂	Ar	He		
26.06.2011г.	480	98.24	80.31	9.30	7.81	0.42	0.00014	0.0012	0.0017	1.743	0.391	0.028	0.00017	0.21	49969
1986 г. *	155	93.5	70.1	26.4**		1.5	-	0.03	0.4	1.3	-	0.02	-	0.38	175.3

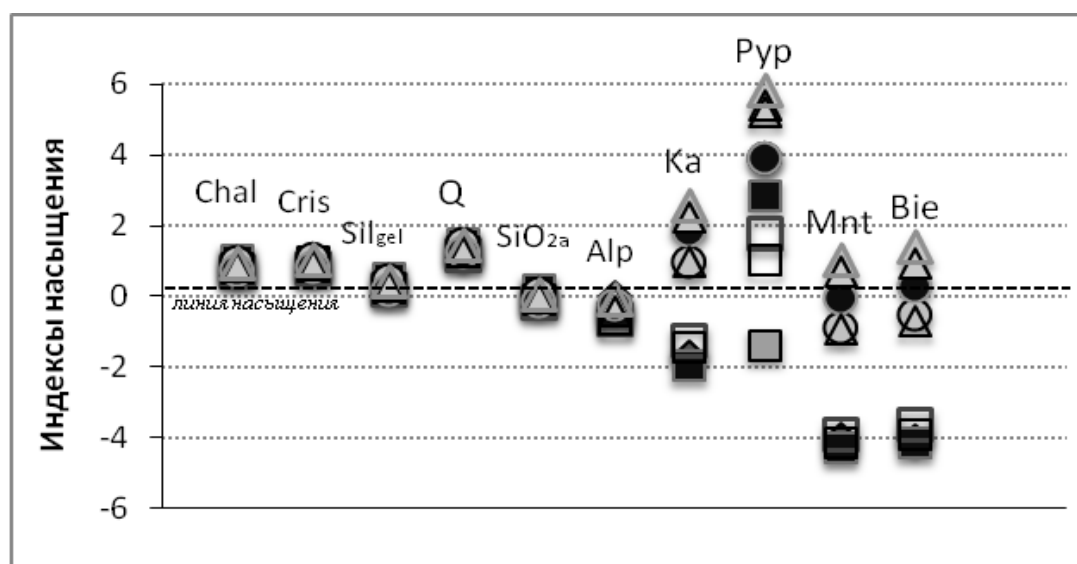
Примечание: * Данные из (Таган, 1992, 2009), ** S_{общ.} Аналитики В.Н. Шапарь, И.Ф. Тимофеева.



а



б



в

Рис. 5. Индексы насыщения минеральными фазами в исследуемых: а – окислы и гидроокислы железа и алюминия (Hm – гематит, Mt – магнетит, Goe – гетит, Fer – ферригидрит, Dsp – диаспор, Gib – гиббсит, Boe – боехмит); б – сульфаты (Na-Jar – натро-ярозит, K-Jar – калий-ярозит, Alu – алунит, Jur – урбанит, An – ангидрит, Gy – гипс, Eps – эпсомит); в – силикаты и алюмосиликаты (Chal – халцедон, Cris – кристобаллит, Silgel – силикагель, Q – кварц, Alp – аллофан, Ka – каолинит, Pyr – пиррофиллит, Mnt – монтмориллонит, Bie – бейделлит).

(рис. 6б), помимо данных по газам вулкана Кунтоминтар, отображены соотношения этих компонентов, характерные для других андезитовых вулканов островных дуг. Данные для вулкана Кунтоминтар ложатся вблизи линии N_2 -Ar в области отношений, характерных для воздуха или метеорных вод, насыщенных воздухом. Газы с большой долей магматического флюида в зонах субдукции характеризуются высокими отношениями N_2/Ar (Giggenbach, 1997). В отличие от газов вулкана Эбеко и высокотемпературных газов андезитовых вулканов Японии, здесь не наблюдается тренд ни к первичному вулканическому газу, ни к субдукционной компоненте. Можно было бы отнести данные газопрооявления к паровым струям метеорного происхождения, однако максимальная температура газовых выходов вулкана Кунтоминтар составила $480^\circ C$, и содержание вулканических газов более 1.3 мол.%. Преимущественно гидротермальные газы обогащены CH_4 , который образуется вследствие взаимодействия газ – порода (Таран, 1988). В нашем случае наблюдается низкое содержание метана, а H_2S лишь незначительно преобладает над SO_2 , ($H_2S/SO_2 = 0.8$). Отношение $N_2/O_2 = 4.5$ несколько выше воздушного, что характерно для окислительных обстановок (небольшой дефицит кислорода по отношению к азоту).

В магматическом компоненте фугитивность (f) кислорода и формы существования элементов с переменной валентностью (H_2/H_2O , CO/CO_2 , H_2S/SO_2) определяются внутренним газовым буфером SO_2-H_2S . Магматические газы неравновесны с породами. Гидротермальные газы образуются в результате эволюции метеорных вод с

той или иной примесью магматического компонента. Фугитивность кислорода в гидротермальном компоненте контролируется равновесием с породами, что близко к гематит-магнетитовому буферу (Fe_2O_3/Fe_3O_4). Как магматический, так и гидротермальный компоненты или их смесь могут быть разбавлены испарившимися близповерхностными метеорными водами, которые не успели прийти в равновесие с породами и по составу соответствуют ASW (подземные воды зоны аэрации). Предполагаемые траектории остывания традиционно изображаются в координатной сетке: окислительно-восстановительные (редокс) отношения для газов (например, $\log(f_{H_2}/f_{H_2O})$) – $T^\circ C$ - линии равновесных минеральных реакций (породные буферы), величина $\log(f_{H_2}/f_{H_2O})$ в случае высокотемпературных вулканических газов может быть принята в виде $\log(x_{H_2}/x_{H_2O})$, где x – аналитическая мольная доля газа (Giggenbach, 1997).

Редокс-отношения для вулкана Кунтоминтар для пары H_2S/SO_2 (рис. 7а) контролируются породными буферами и близки к кварц-гематит-фаялитовому буферу. Для пары CO/CO_2 (рис. 7б) контроль выражен соперничеством газового и гематит-магнетитового буферов. Рассмотрим главную пару элементов, наиболее точно отражающую изменения окислительно-восстановительных условий, то есть H_2/H_2O . На рис. 7в положение точек вулкана Кунтоминтар предполагает наличие преимущественно жидкой гидротермальной системы (Giggenbach, 1997),

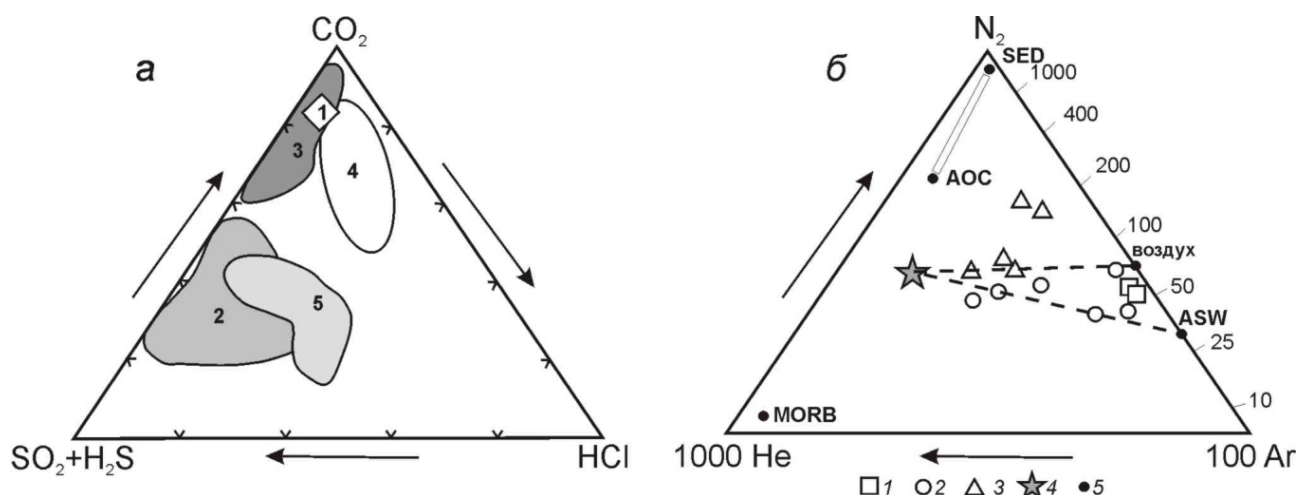


Рис. 6. Диаграммы состава вулканических газов: а – в координатах CO_2 -HCl-(H_2S+SO_2): 1 – вулкан Кунтоминтар, 2 – вулкан Эбеко в предэруптивные периоды, 3 – вулкан Эбеко, фумаролы кратеров и высокообводненных подножий склонов, 4 – вулкан Эбеко, склоны, 5 – активные андезитовые вулканы (Меняйлов и др., 1991; Shinohara et al., 1993); б – относительного содержания N_2 -Ar-He: 1 – вулкан Кунтоминтар, 2 – вулкан Эбеко, 3 – высокотемпературные газы андезитовых вулканов Японии (Shinohara et al., 1993), 4 – состав первичного газа по (Shinohara et al., 1993), 5 – данные для резервуаров заимствованы из: MORB – (Marty, Zimmermann, 1999), AOC и SED – (Li et al., 2007; Staudacher, Allegre, 1988), ASW – подземные воды зоны аэрации.

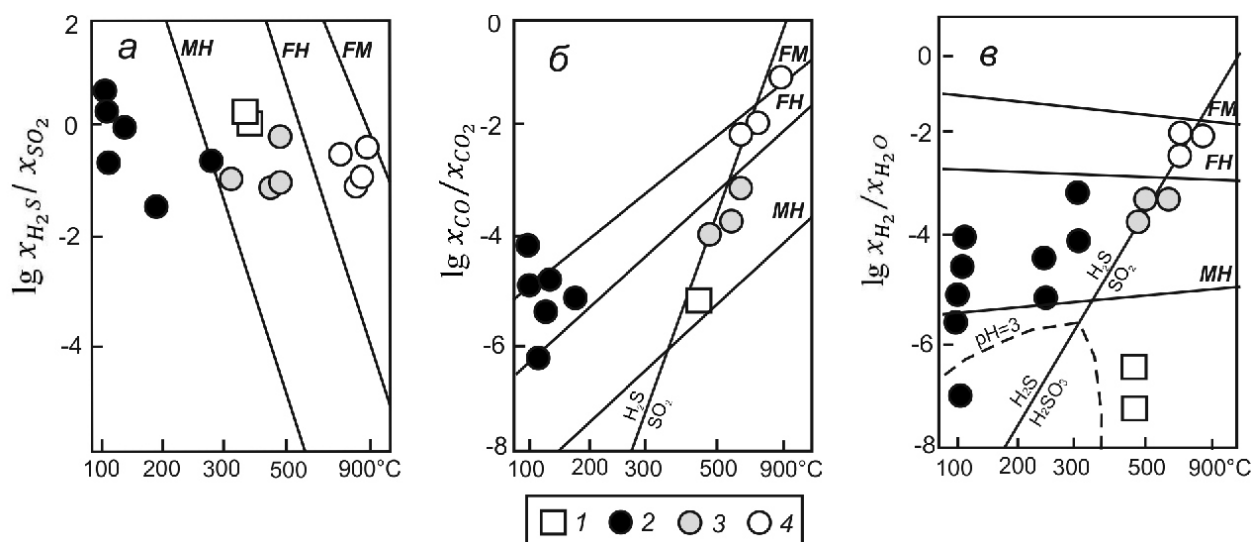
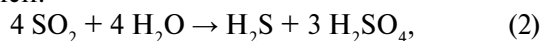


Рис. 7. Вариации значений редокс-отношений для фумарольных газов вулканов и вмещающих пород в зависимости от температуры на поверхности для отношений: *a* – $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$, *б* – CO/CO_2 , *в* – $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Данные для вулканов: 1 – вулкан Кунтоминтар в 2011 г., 2 – вулкан Эбеко (данные авторов), 3 – вулкан Уайт Айленд (Новая Зеландия), вулкан Папандаян (о. Ява) (Giggenbach, 1997), вулкан Кудрявый (о. Итуруп) (Taran et al., 1995), 4 – вулкан Момотомбо (Никарагуа) (Меняйлов и др., 1991) вулкан Кудрявый (Taran et al., 1995). Обозначения буферов: *FM* – фаялитит-магнетитовый, *FH* – фаялитит-гематитовый, *MH* – магнетит-гематитовый, $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_2$ – газовый изоэмоляльного сосуществования серных газов.

когда при поглощении магматических летучих компонентов подземными водами, происходит образование очень агрессивных растворов. На контакте с жидкой фазой воды SO_2 – главный компонент магматической фазы летучих компонентов, распределяется в соответствии с реакцией:



в H_2S и зависящие от кислотности сульфаты, такие как H_2SO_4 , HSO_4^- , или SO_4^{2-} . В этом случае редокс условия будут контролироваться сосуществованием H_2S с этими соединениями, а не с SO_2 . Позиция результирующего буфера H_2S – сульфатный раствор согласно (Giggenbach, 1997) зависит от кислотности. Редокс отношения вулкана Кунтоминтар ложатся вблизи линии равной активности H_2S – сульфат (рис. 7в) для значения $\text{pH} = 3$.

Таким образом, мы относим фумарольные газы вулкана Кунтоминтар к газам магматического происхождения, сильно разбавленным метеорной составляющей. Выводы следует считать предварительными, так как необходимо привлечение как более длинного ряда данных, так и применение других геохимических индикаторов: исследование изотопных отношений кислорода, водорода, гелия, азота, эмиссии SO_2 , расплавных включений.

Количественный вынос химических веществ поверхностными водами и газами вулкана Кунтоминтар. Для определения количества вещества, поступающего на поверхность с гидротермами, выполнен расчет выноса компонентов поверхностными водами и газами вулкана Кунтомин-

тар. Расчет выноса вещества ручьем Кратерный проводился на основании данных о концентрациях макро- и микрокомпонентов в его водах в устье. В связи с тем, что полевые исследования проводились в июне-июле, то полученные данные характерны только для этого периода года и носят ориентировочный характер. Результаты расчетов приведены в табл. 4. Общий вынос растворенных макрокомпонентов составляет почти 46 000 кг/сутки. Больше всего за пределы кальдеры основным водотоком выносятся SO_4^{2-} – 29860 кг/сутки (табл. 4), что составляет более 65% от общего количества выноса. Ежесуточный вынос Ca^{2+} достигает 4225 кг, Al^{3+} 2706 кг.

Общее количество выносимых растворенных микроэлементов за пределы кальдеры составляет немногим больше 120 кг/сутки. В основном выносятся Mn, массовая доля его в общем количестве составляет 74 %. Кроме того, с водами ручья Кратерный в Охотское море поступают (в кг): Sr (12.4), Ni (2.59), As (0.91), Zn (2.07), Ti (3.02), Br (3.76).

В табл. 5 приведены величины выноса основных компонентов фумарольными струями, рассчитанные по составу и расходу газа. Наблюдения за высотой подъема фумарольных струй из кратера были использованы для расчета их теплового потока по номограмме С.А. Федотова (Федотов, 1982), который составил в среднем 40 МВт. Тепловая мощность парогазовых струй в 1970 г. оценивалась величиной 12 МВт². Разница в полученных величинах может быть связана не столько с процессом усиления теплового потока, сколько с разными методиками его оценки.

Таблица 4. Ежесуточный вынос растворенного вещества поверхностными водами западного склона вулкана Кунтоминтар, кг.

	Шк-3/11	Шк-5/11	Шк-27/11
	Ca-Na-Cl-SO ₄ -HCO ₃	Al-Ca-SO ₄	Mg-Al-SO ₄
	ручей с перешейка Макарова	устье ручья Кратерный	Лимонитовый каскад Нижний участок
Q, л/с	100	500	10
Cl ⁻	123	2914	31
HSO ₄ ⁻	-	1676	13
SO ₄ ²⁻	116	29860	1166
HCO ₃ ⁻	148	-	-
Na ⁺	72	994	53
K ⁺	3	60	3
Ca ²⁺	73	4225	80
Mg ²⁺	13	378	141
Al ³⁺	-	2706	61
Fe	-	96	-
SiO ₂	100	2810	91
Cu	-	0.2	-
Ni	0.03	2.6	-
V	-	0.1	-
As	-	0.9	0.01
Zn	0.4	2.1	0.04
Co	-	0.4	0.01
Ti	0.2	3.0	-
Cd	-	0.03	-
Mn	-	92	3.0
Sr		12	
P		3.8	
Li		0.4	
Cr		0.7	
Br		5.9	

Таблица 5. Вынос компонентов в составе фумарольного газа вулкана Кунтоминтар.

Компонент	мол. %	вес. %	т/сутки
H ₂ O	98,24	95,81	9412
CO ₂	1,41	3,35	4,7
SO ₂	0,14	0,48	0,067
			кг/сутки
HCl	0,007	0,014	0,09
H ₂ S	0,16	0,295	47
N ₂	0,03	0,023	0,68
O ₂	0,007	0,012	0,084
Ar	5 · 10 ⁻⁴	0,001	5 · 10 ⁻⁴
CH ₄	2 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁷
H ₂	3 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁶	9 · 10 ⁻⁸
He	3 · 10 ⁻⁶	6,5 · 10 ⁻⁷	2 · 10 ⁻⁹

Активная газогидротермальная деятельность вулкана Кунтоминтар и характер извержений на протяжении голоцена повлияли на условия формирования подземных и поверхностных вод кальдеры Западная. В настоящее время основные термопроявления, в виде мощных парогазовых струй и небольших термальных источников, сосредоточены в центральном кратере вулкана. Основываясь на проведенных геохимических исследованиях можно сделать вывод, что газы вулкана Кунтоминтар имеют магматическое происхождение: их конечный состав сформирован в результате подъема флюида к поверхности и значительного его разбавления метеорной водой в близповерхностных условиях.

Основным источником питания подземных и поверхностных вод служат жидкие и твердые атмосферные осадки. Многолетние снежники, распространенные на склонах вулкана, дают начало многочисленным ручейкам. Часть их формируют водотоки, пересекающие кальдеру, наиболее крупным из которых является ручей Кратерный. Другая часть просачивается сквозь рыхлые гидротермально-измененные породы и подземным стоком движутся к местному базису дренирования – Охотскому морю. Подземные воды питают многочисленные озера, расположенные в нижней части кальдеры, а также выходят на поверхность в виде источников, обогащенных легкорастворимыми соединениями. Все исследованные водопрооявления имеют низкий pH, высокое содержание Al и Fe, и довольно значительную минерализацию, достигаемую 5 г/л. По содержанию основных компонентов в составе, воды холодных источников и озер практически не отличаются от вод термальных источников, расположенных в Центральном кратере. Единственным значимым отличием является то, что физико-химические условия позволяют оставаться таким компонентам, как железо и алюминий в термальных водах в растворенном виде. Разгрузка подземных вод на поверхности сопровождается интенсивным осаждением солей железа с примесью различных компонентов (Al, As, Pb, Zn, Mn), формирующих: а) плащи, простирающиеся на значительные расстояния при наличии поверхностного стока, б) отложения минеральных соединений железа на ограниченной площади в мощные толщи при отсутствии значимого поверхностного стока, то есть при наличии озерных условий. Проведенные термодинамические расчеты согласуются с данными по минералогии вмещающих пород. Исследуемые воды близки к равновесию по отношению к силикатным минералам, перена-

сыщены по отношению к гидроокислам железа и несколько недонасыщены окислами алюминия. В отношении сульфатных минералов и листовых силикатов наблюдается разделение по типам вод. Воды, формирующиеся в пределах Центрального кратера, недонасыщены этими соединениями, в то время как, озера и источники, расположенные непосредственно в кальдере перенасыщены ими.

Общий вынос растворенных макрокомпонентов водами ручья Кратерный в Охотское море по состоянию на июнь-июль 2011 г. составляет почти 46000 кг/сутки. В значительных количествах выносятся SO_4^{2-} , а также Ca^{2+} и Al^{3+} . Еже-суточное количество выносимых растворенных микроэлементов за пределы кальдеры, включая Mn, Sr, Ni, As, Zn, Ti, Br составляет 124 кг.

Авторы искренне признательны Л.В. Котенко за неоценимую помощь при проведении полевых работ. Отдельные слова благодарности авторы выражают Ю.А. Тарану и Г.Н. Копыловой за интерес, проявленный к нашей работе и за конструктивные замечания, позволившие улучшить первоначальный текст данной статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН 09-III А-08-423 и 11-III Д-08-044.

Список литературы

- Котенко Т.А., Котенко Л.В., Сандимирова Е.И. и др. Эруптивная активность вулкана Эбеко в 2010-11 гг. (о-в Парамушир) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2012. № 1. Вып. 19. С. 160-167.
- Лучшева А.А. Практическая гидрометрия. Л: Гидрометеиздат, 1983. 424 с.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности фумарольных газов на различных стадиях активности вулканов тихоокеанского вулканического пояса // Вулканология и сейсмология. 1991. № 1. С. 79-92.
- Новейший и современный вулканизм на территории России / Отв. ред. Н.П. Лаверов. М: Наука, 2005. 604 с.
- Стратула Д. С. Вулканы и горячие источники о. Шиадокотан. Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. П.-Камчатский, 1969. 20 с.
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 212 с.
- Таран Ю.А. Геохимия геотермальных газов. М.: Наука, 1988. 168 с.
- Чирков А.М., Барабанов Л.Н., Башарина Л.А., Зеленов К.К. Состояние некоторых вулканов Курильских островов летом 1970 г. // Бюллетень вулканологических станций. № 48. М: Наука, 1972. С. 33-39.
- Федотов С.А. Оценки выноса тепла и пирокла-стики вулканическими извержениями и фумаролами по высоте их струй и облаков // Вулканология и сейсмология. 1982. № 4. С. 3-28.
- AquaChim 5.1. A Professional Application for Water Quality Data Analysis, Plotting, and Modeling. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 2006. 366 p.
- Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WateQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters // U.S. Geological survey. Menlo Park, California, 1991. 188 p.
- Giggenbach W. F. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples // Bulletin of Volcanology. 1975. V. 39. № 1. P. 132-145.
- Giggenbach W.F. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting / Proc. Int. Symp. Water-Rock Interaction, WRI-8. 1992. P. 873-878.
- Giggenbach W.F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems // Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3rd edition. New York. 1997. P. 737-796.
- Li L., Bebout G.E., Ildelman B.D. Nitrogen concentration and $\delta^{15}\text{N}$ of altered oceanic crust obtained on ODP Legs 129 and 185: insight into alteration-related nitrogen enrichment and the nitrogen subduction budget // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2007. V. 71. № 9. P. 2344-2360.
- Marty B., Zimmermann L. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V. 63. № 21. P. 3619-3633.
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B. Groundwater Geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 200 p.
- Shinohara H., Giggenbach W.F., Kazahya K., Hedenquist J.W. Geochemistry of volcanic gases and hot springs of Satsuma-Iwojima, Japan; Following Matsuo // Geochemical Journal. 1993. V. 27. № 4-5. P. 271-285.
- Staudacher T., Allegre C. Recycling of oceanic crust and sediments: The noble gas subduction barrier // Earth and Planetary Science Letters. 1988. V. 89. № 2. P. 173-183.
- Symonds R.B., Rose W.I., Gerlach T.M. et al. Evaluation of gases, condensates, and SO_2 emissions from Augustine Volcano, Alaska: The degassing of a Cl-rich volcanic system // Bulletin of Volcanology. 1990. V. 52. № 5. P. 355-374.
- Taran Y. Chemical and isotopic composition of fumarolic gases from Kanchatka and Kuril islands // Reports of Geological Survey of Japan. 1992. V. 279. P. 183-186.

- Taran Y.* Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of the Kamchatka-Kuril subduction zone // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. V. 73. № 4. C. 1067-1094.
- Taran Y.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A. et al.* Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. № 9. P. 1749-1761.
- Wallace P.J.* Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusions and volcanic gas data // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2005. V. 140. № 1-3. P. 217-240.

HYDROGEOCHEMISTRY OF THE WESTERN FLANK OF KUNTOMINTAR VOLCANO (SHIASHKOTAN ISLAND, THE KURILE ISLANDS)

E.G. Kalacheva, T.A. Kotenko

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006;
keg@kscnet.ru, kotenko@sakhalin.ru*

Based on hydrogeochemical data obtained during the 2011 field works, various types of natural waters (including fumarole gas condensates) from the western flank of Kuntomintar Volcano have been characterized for the first time. Cold and thermal mineralized acidic waters corresponding to the sulfate type with heterogeneous cation composition are distributed within the Zapadnaya kettle-caldera. Fumarole gas condensate belongs to the Ca-Cl type, with high content of boron. Chemical composition of natural waters is formed due to the interaction between meteoric waters and hydrothermally altered rocks. Gases from Kuntomintar Volcano are of magmatic origin: their final composition has been formed as the result of fluid ascent to the surface and essential dilution by meteoric waters under near-surface conditions.

Keywords: underground waters, volcano, gas, condensate, chemical compositions.