

Поведение микроэлементов в ультракислых сульфатно-хлоридных термальных вулканических водах Курильских островов

Калачева Е.Г.

The behavior of trace elements in ultra acid sulfate-chloride thermal volcanic waters of the Kuril Islands

Kalacheva E.G.

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;

e-mail: keg@kscnet.ru

Используя коэффициенты переноса (обогащения) элементов, показаны геохимические особенности трех типов ультракислых SO₄-Cl (Cl-SO₄) термальных вулканических вод: классических, разбавленных и смешанных.

В пределах Курильской островной дуги расположены 38 действующих вулканов, многие из которых вмещают мощные гидротермальные системы, включая системы, характеризующиеся наличием горизонтов ультракислых (pH<3) SO₄-Cl или Cl-SO₄ (в зависимости от мольного отношения сульфат/хлор) вод. Основными процессами, определяющими формирование этих вод, являются адсорбция магматических летучих веществ в неглубоких водоносных горизонтах в вулканических постройках (анионы) и растворение вмещающей породы (катионы). Однако, локальные (морфологические, геологические, гидрологические и др.) условия также являются значимыми.

Вулкано-гидротермальные системы Курильских островов. В регионе существует не менее 12 вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ASC-вод (*Acid Sulfate Chloride*) [3]. База данных автора, полученная по результатам опробования разных лет, включает достоверную информацию о химическом составе ультракислых SO₄-Cl (Cl-SO₄) вод гидротермальных систем, приуроченных к вулканам: Эбеко (о. Парамушир), Синарка и Кунтоминтар (о. Шиашкотан), Берга и Три Сестры (о. Уруп), Баранского (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир) (рис. 1).

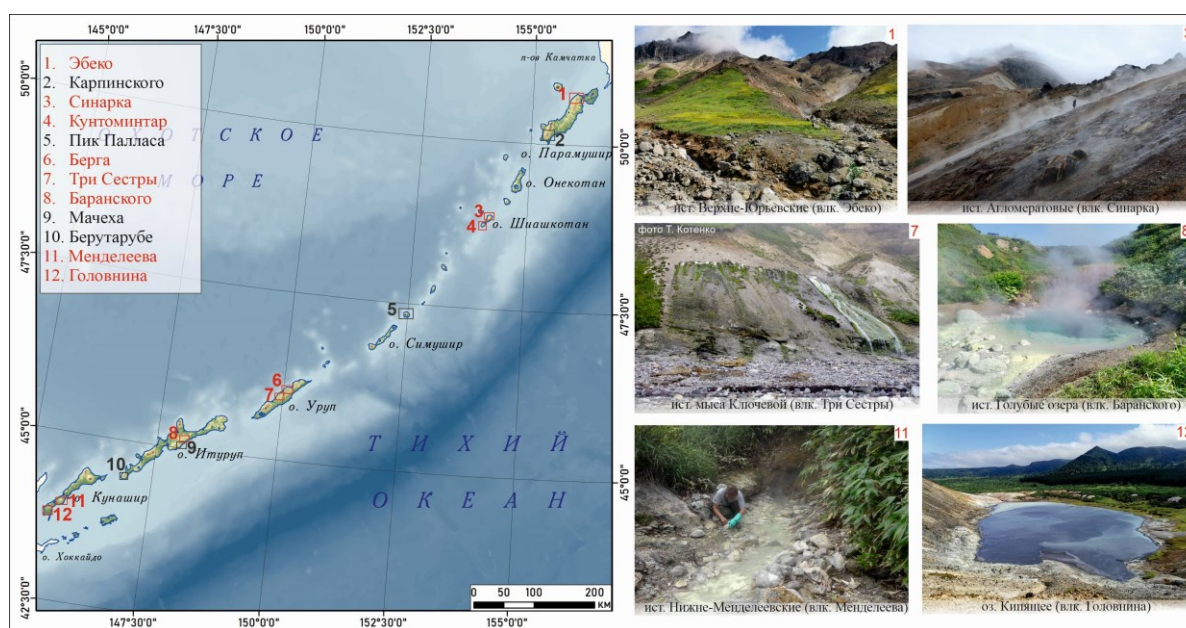


Рис. 1. Курильская островная дуга с расположением вулкано-гидротермальных систем (красным цветом выделены системы, участвующие в исследовании).

Разгрузка ASC-вод на вулкане Эбеко осуществляется в двух местах: в привершинной части и на северо-западном склоне в долине р. Юрьева (Верхне-

Юрьевские источники). Основные выходы на вулкане Синарка сосредоточены на его северном склоне, на разном удалении от Центрального экструзивного купола. Проявления Кунтоминтарской системы локализованы в кратере одноименного вулкана вблизи фумарол. На о. Уруп разгрузка осуществляется на западном склоне вулкана Берга, на некотором расстоянии от экструзивного купола вдоль русла р. Марья (источники Марьинские), а также у подножия вулкана Три Сестры в районе мыса Ключевой. Выходы ASC-вод гидротермальной системы вулкана Баранского сосредоточены в долине руч. Кипящий (источники Голубые озера). В районе вулкана Менделеева находятся три группы источников данного типа: Нижне- и Верхне-Докторские и Нижне-Менделеевские. В кальдере Головнина ASC-воды разгружаются на дне оз. Кипящее.

Макрокомпоненты. По соотношению анионов и катионов ультракислые воды Курильских островов можно разделить на три группы. В первую группу классических ультракислых $\text{SO}_4\text{-Cl}$ вод попадают источники вулканов Эбеко и Баранского, в катионном составе которых преобладают Al и Fe. Во вторую, разбавленную холодными грунтовыми водами, входят термальные воды Ca-Cl-SO_4 ($\text{SO}_4\text{-Cl}$) состава, разгружающиеся на склонах вулканов Синарка и Берга. В третью, смешанную с хлоридными натриевыми водами, включены источники вулканов Менделеева и Головнина, характеризующиеся Na-Cl-SO_4 составом вод.

Микроэлементы. Определение микроэлементов в исследуемых термальных водах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) проводилось в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа Дальневосточного геологического института (ДВГИ) ДВО РАН (г. Владивосток).

Для изучения особенностей поведения микроэлементов в термальных водах использованы коэффициенты обогащения элементов. В качестве нормирующего элемента использован магний благодаря его консервативному поведению в кислых флюидах [4]. На графиках (рис. 2) представлены нормированные значения отдельных представителей трех групп ультракислых вод Курильских островов с наиболее контрастными распределениями. Данные по микроэлементному составу вмещающих пород определены как среднестатистическое значение из 15 проб горных пород (преимущественно андезиты), отобранных в ходе морской экспедиции по Курильским островам в 2016 г.

Распределение коэффициентов обогащения в Верхне-Юрьевских источниках (вулкан Эбеко), которые входят в группу классических ASC-вод, показано на рис. 2а. Значительная часть точек ложится на линию конгруэнтного растворения породы ($F_i \sim 1$). Преимущественно, в эту группу входят высокозарядные и крупноионные литофильные элементы, а также редкоземельные элементы. Заметно выше единицы ложатся точки для В, As, Se, Te, Cd, Pb, Ge и Tl, которые, являясь летучими элементами, могут поступать вместе с глубинным магматическим флюидом. Третья группа элементов, с $F_i < 1$, указывает на обеднение раствора относительно этих элементов по сравнению с их содержанием в породе. В эту группу попадает большинство переходных металлов, которые могут быть потеряны в процессе осаждения и соосаждения в виде сульфидов или сульфатов, либо участвовать в образовании вторичных фаз, аргиллизации пород. Представленные распределения микроэлементов в водах Верхне-Юрьевских источников, определенные по данным опробования 2022 г., повторяют профили, полученные нами ранее по данным 2020 и 2014 гг. Подобный профиль характерен и для источников вулкана Баранского (Голубые озера) (рис. 2а).

Распределение точек для вод вулкана Синарка кардинально отличается от рассмотренных выше профилей группы классических ASC-вод, показанных на примере

вулкана Эбеко (рис. 2б). Выше единицы находится только бор. Ветвь монотонно снижается практически без перегиба в области линии конгруэнтного растворения породы ($F_i=1$). С породой уравновешены только Mn, Ca, Li и Cs. В отношении остальных элементов, включая летучие (As, Pb и др.), наблюдается обеднение водного раствора. Такое распределение указывает на осаждение редких и рассеянных элементов с окислами и гидроокислами железа, образующимися на выходе термальных вод на поверхность. Ранее нами показано [1], что эти осадки содержат (г/т): Ti (1689), Mn (465), V (102), Ba (78.1), Sr (68.5), Zn (32.1), Zr (26.8), Cu (24.6), Co (8.02), Pb (5.73), Rb (3.67), Mo (2.04), Cr (1.49), Ni (1.6), Se (1.23) и обогащены редкоземельными элементами. То есть, в данном случае реализуется эффект рН: гидроокислы Fe^{3+} начинают осаждаться при $pH > 2.5$.

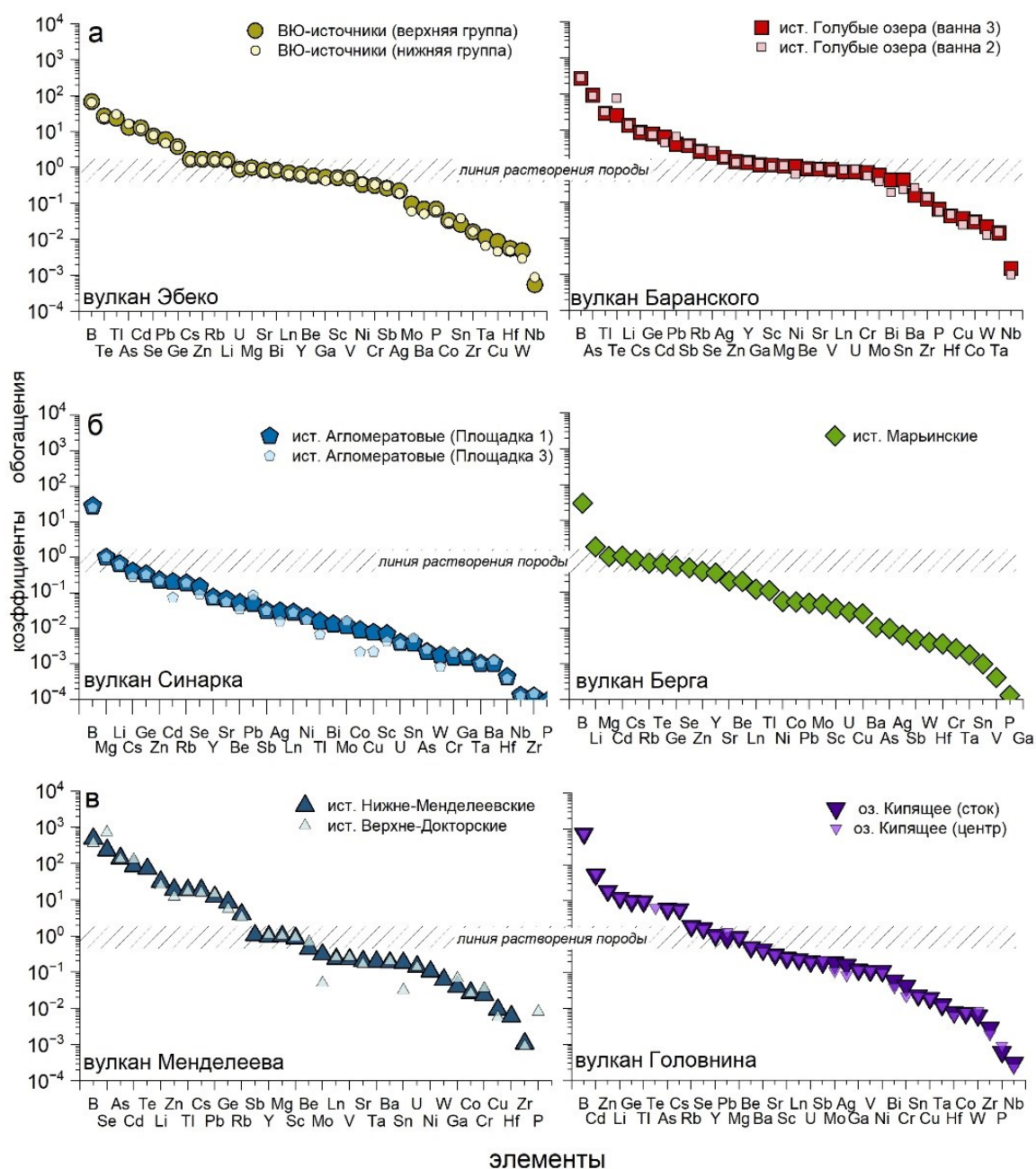


Рис. 2. Коэффициенты обогащения элементами в воде по отношению к породе для ультракислых вод: а) классические (вулканы Эбеко и Баранского); б) разбавленные (вулканы Синарка и Берга); в) смешанные (вулканы Менделеева и Головнина).

Распределение элементов для источников вулкана Берга (pH ~3) схоже с данными об источниках вулкана Синарка. Разгрузка термальных вод в виде Марьинских источников также сопровождается образованием гетита с примесью швертманнита.

Для ультракислых вод вулканов Менделеева и Головнина (о. Кунашир) профили распределения значений по микроэлементам похожи, но существенно отличаются от представленных выше (рис. 2в). Графики демонстрируют более резкий наклон, уменьшение в широком диапазоне (в пределах 5 порядков), без формирования перегиба вдоль линии полного растворения пород. В этих ультракислых водах наблюдается более высокая степень обогащения рядом высокоподвижных элементов (B, Zn, Se, Cd, As, Te), а также редкими щелочными элементами (Li, Rb, Cs). Подвижные халькофильные элементы, а также бор, могут поступать в раствор из внешних источников, таких как измененные породы, обогащенные сульфидами и глинистыми минералами. Нельзя исключать и вклад магматической составляющей, особенно в отношении бора. Для малоподвижных элементов существует некоторый разброс в значениях коэффициентов обогащения, но в целом они близки. В эту группу попадают Nb, Zr, Hf, Co, Cr, Ni, Ti и др. Среди них Ni и Co могут теряться при совместном осаждении с сульфидами железа, остальные весьма устойчивы в матрице породы и не переходят в воду даже при очень низком pH. Как мы отмечали ранее [2], такое распределение элементов нетипично для ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод и, вероятнее всего, контролируется смешением с близконеutralными хлоридно-натриевыми водами глубинных водоносных горизонтов. Такие воды в виде кипящих источников разгружаются у подножия вулканов Менделеева и Головнина, а также вскрыты скважинами на северо-восточном склоне вулкана Менделеева.

Выводы. Каждая из групп ASC-вод Курильских островов характеризуется определенным набором микроэлементов и распределением коэффициентов переноса (обогащения). Воды классического типа обогащены летучими элементами (B, As, Se, Te, Cd, Pb, Ge, Tl). Высокочargedные и крупноионные литофильные, а также редкоземельные элементы имеют в этих водах коэффициенты переноса, близкие к единице, что соответствует их полному переходу из породы в раствор. Для разбавленных вод характерны низкие (меньше единицы) коэффициенты переноса большинства элементов за счет осаждения минералов по пути фильтрации вод. Смешанные воды максимально обогащены летучими (B, Zn, Se, Cd, As, Te), а также редкими щелочными элементами (Li, Rb, Cs).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВиС ДВО РАН по теме НИР «Роль гидротермальных систем Курило-Камчатской вулканической дуги в перераспределении мантийного и корового вещества, в процессах минерало-рудогенеза» (FWME-2024-0006).

Список литературы

1. Kalacheva E., Taran Y., Kotenko T. Geochemistry and solute fluxes of volcano hydrothermal systems of Shishkotan, Kuril Islands // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2015. V. 296. P. 40-54.
2. Kalacheva E., Taran Y., Voloshina E., Inguaggiato S. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2017. V. 346. P. 10-20.
3. Taran Y., Kalacheva E. Acid sulfate-chloride volcanic waters; Formation and potential for monitoring of volcanic activity // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2020. V. 405. Art. 107036.
4. Varekamp J.C. The chemical composition and evolution of volcanic lakes // Volcanic Lakes. Advances in Volcanology. Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). Springer-Verlag, 2015. P. 93-123.