

## ГИДРОГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВУЛКАНА МУТНОВСКИЙ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

© 2009 г. С. Б. Бортникова<sup>1</sup>, Г. М. Гавриленко<sup>2</sup>, Е. П. Бессонова<sup>3</sup>, А. С. Лапухов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006

<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, 630090

Поступила в редакцию 27.12.2008 г.

Приведены результаты гидрогеохимического исследования термальных источников вулкана Мутновский. Определено, что растворы кипящих котлов и поровые воды термальных площадок на Донном поле имеют аномальный состав широкого спектра химических элементов, включая редкоземельные (РЗЭ) и платиноиды (ЭПГ). Значительные вариации в макро- и микрокомпонентном составе растворов различных источников указывают на разные способы их формирования и транспорта к поверхности. Физико-химическим моделированием показано, что исследованные термальные котлы могут формироваться при подъеме сепарата по открытому трещинному каналу из зоны вторичного кипения смешанных флюидов. Высокие концентрации титана, ванадия, хрома, никеля, кобальта, РЗЭ, ЭПГ свидетельствуют об их глубинном источнике. Химические формы нахождения элементов в растворах (главным образом, свободные аква-ионы) и ультракислая среда способствуют высокой подвижности изученных элементов. Их отложение и концентрирование в приповерхностных условиях маловероятно.

### ВВЕДЕНИЕ

Гидрогеохимические особенности термальных источников, разгружающихся на склонах и в кратерах активных вулканов, зависят от целого ряда экзо- и эндогенных факторов, действующих на магматические флюиды, отделяющиеся от расплава в процессе пневматолитовой дифференциации (кипении) близповерхностных магматических тел в недрах вулканических построек. В первую очередь, на содержание химических элементов, а также физико-химические характеристики, достигающих поверхности термальных растворов влияет степень разбавления исходного флюида грунтовыми (вадозными) водами, т.е. соотношение флюид/метеорные воды. Это соотношение может сдвигаться в ту или иную сторону в зависимости от метеорологических и гидрологических условий на конкретном вулкане, а также от геоструктурных особенностей путей миграции флюидов. Немаловажным фактором формирования вулканических терм является состав вмещающих вулканогенных толщ, по которым они циркулируют. При этом наибольший эффект процесса экстракции химических элементов из вмещающих пород достигается термальными растворами, имеющих в своем составе меньшую долю метеорных вод [30].

Появившиеся в вулканологической литературе в последнее десятилетие данные о широком круге микроэлементов и их специфических ассоциациях в термальных водах активных вулканов [2, 29, 30, 32 и др.] позволяют количественно оценить долю химических элементов, которые поступают из различ-

ных эндо- и экзогенных источников, формируя конечные поверхностные растворы. Совокупность гидрогеохимических данных и результатов физико-химического моделирования форм нахождения элементов в растворах для реальных условий позволяет с определенной долей приближения представить строение вулcano-гидротермальной системы того или иного исследуемого объекта, а также понять процессы происходящие в процессе миграции флюида, начиная с момента его отделения от магматического расплава до появления на дневной поверхности.

Растворы ряда газогидротермальных источников вулкана Мутновский по своему химическому составу очень сильно отличаются от аналогичных термопроявлений на других известных активных вулканах мира, где в настоящее время проводятся гидрогеохимические исследования [3]. Этот факт позволяет попытаться ответить на вопрос о происхождении и возможных источниках химических элементов в гидротермах Мутновского вулкана. С этой целью в предлагаемой статье приводятся и анализируются данные по гидрогеохимии термальных растворов вулкана Мутновский, а на основании термодинамического моделирования делается предположение об их генезисе.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Вулкан Мутновский один из наиболее активных вулканов Южной Камчатки. Его постройка, имеющая максимальную высоту 2323 м над уровнем моря, состоит из четырех тесно сближенных,

последовательно формировавшихся стратоконусов с вершинными кальдерами и дочерними внутрикальдерными сооружениями, а весь его массив осложнен многочисленными конусами побочных извержений [25].

Изучение активности вулкана Мутновский в прошлом показывает, что он прошел стадию роста еще в позднем плейстоцене. В голоцене для него характерна эксплозивная деятельность умеренного характера с преобладанием слабых и средних по силе (преимущественно фреатических) извержений и полное отсутствие излияний лавы. В историческое время наряду с фреатическими происходили извержения с выносом ювенильного материала базальтового состава. Материал последних извержений, начиная с 1904 г., был резургентным, что установлено для извержений 1927–1929, 1960–1961, 2000 и 2007 гг. [4, 7, 12, 18].

В достаточно протяженный интервал времени с 1961 по 2000 гг., и спокойные периоды между фазами активизаций в начале 2000-х годов, вулкан Мутновский находится в стадии фумарольно-гидротермальной деятельности с необычайно высокими энергетическими параметрами: 1800–1900 МВт, что квалифицируется рядом исследователей как “пассивное извержение” [18, 22].

В эти периоды “затишья” активность вулкана реализуется через обширную сеть термопроявлений в активных кратерах и на склонах вулкана. Собственно, для его кратеров известны и постоянно наблюдаются высокотемпературные фумаролы Активной воронки, средне- и низкотемпературные парогазовые выходы и термальные проявления Северо-Восточного (СВ) кратера вулкана [3, 11, 26, 27 и др].

Активная воронка представляет собой молодой взрывной кратер, возникший на последнем этапе деятельности Мутновского вулкана (рис. 1). Время образования этого кратера датируется возрастом 1200–1300 лет [25]. В настоящее время в этом кратере сосредоточены наиболее мощные и высокотемпературные парогазовые (фумарольные) выходы вулкана. Соответственно, здесь происходит максимальная массэнергетическая разгрузка вулкана. По данным Б.Г. Поляка [22] и Ю.А. Тарана с коллегами [27] Активная воронка составляет 200 т/сут  $SO_2$  и 1600 МВт тепловой энергии.

Активность северо-восточного кратера характеризуется наличием в нем трех основных групп газогидротермальных выходов: двух обособленных участков на Донном фумарольном поле: Северного и Южного с температурами более  $100^\circ C$ , а также разгрузок на Верхнем фумарольном поле с температурами выше  $300^\circ C$ .

Из-за высокой сейсмической активности и практически непрерывного спазматического вулканического дрожания в районе постройки вулкана [16], на Донном поле наблюдается смещение мест и интен-

сивности фумарол и термальных источников. По-видимому, по этой причине на нем возникают аномальные по составу источники, исследование которых позволяет понять особенности гидродинамики и состава надкритических магматических флюидов в высоко проницаемых флюидопроводниках. В статье излагаются аналитические данные о составе источников вулкана Мутновский и результаты физико-химического моделирования форм нахождения элементов в растворах, что позволяет приблизиться к пониманию динамики современной магматогенной флюидной системы вулкана.

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

В 2003–2006 гг. на Мутновском вулкане опробованы источники, водоемы, грязевые котлы Донного поля, водоемы на дне Активной воронки (АВ) и воды из озера в кратере Кирсанова, которое образовалось после извержения в марте 2000 г. рядом с АВ (рис. 1).

### 1. На Донном поле:

– небольшие кипящие котлы с прозрачной или полупрозрачной водой;

– стоячие мелкие водоемы, образующиеся, главным образом, за счет питания снежной, талой водой, в том числе три водоема, вода которых окрашена в темно-рыжий цвет;

– кипящие грязевые котлы, цвет которых варьирует от желтовато-белого до густо-черного.

2. В прибрежной части озера в кратере Кирсанова (2003 г.), когда в его водной толще наблюдалась активная подводная газогидротермальная деятельность, выражавшаяся на поверхности в виде интенсивной турбулентции вод и выноса в атмосферу большого количества вулканических газов.

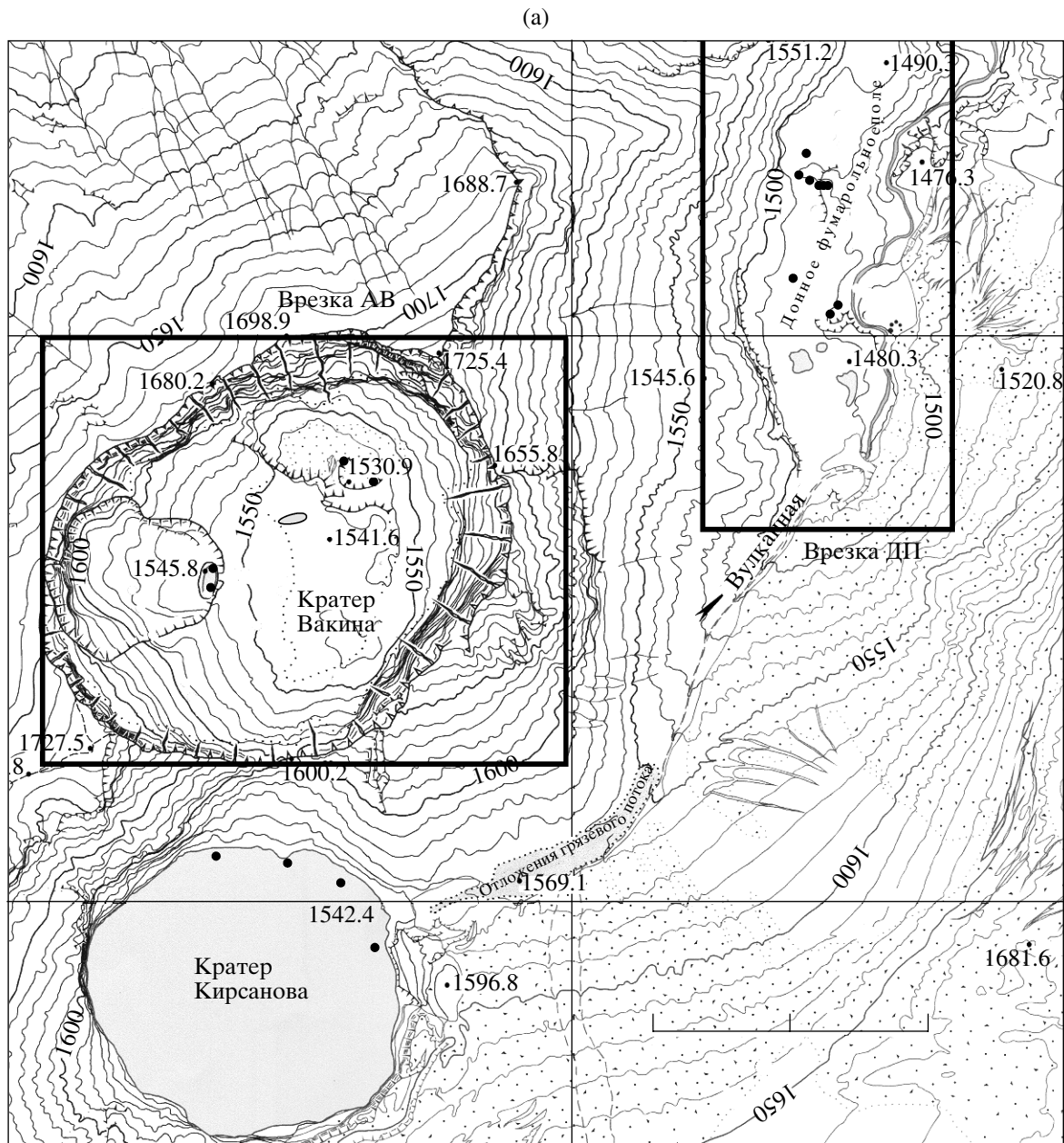
3. Два небольших озера на дне Активной воронки и несколько временных небольших “луж”, образующихся за счет атмосферных осадков, исчезающих в сухую погоду.

Пробы отбирались фторопластовым пробоборником, любые контакты с металлами были исключены. При опробовании водных растворов на месте замерялись рН, Eh,  $T^\circ C$  после некоторого отстаивания взвеси. Для лабораторного анализа в процессе отбора пробы воды фильтровались через мембранные фильтры (диаметр пор  $0.45 \mu m$ ). При транспортировке отобранные растворы хранились в пластиковых контейнерах.

4. Отобраны также пробы грунта и сублиматов (возгонов) на термальных площадках и со дна водоемов для отжима из них поровых вод:

– влажное вещество гидротермально измененных вмещающих пород на термальных площадках северной части Донного поля;

– донные осадки водоемов в Активной воронке;



**Рис. 1.** Схема опробования активных кратеров влк. Мутновский. *а* – карта-схема активных кратеров влк. Мутновский (карта-схема выполнена В.Н. Двигало в 2003 г.); *б* – детальные схемы опробования в активных кратерах влк. Мутновский: на Донном поле (ДП) Северо-Восточного кратера и в Активной воронке (АВ) (см. врезки на рис 1а). Черными точками показаны места отбора проб.

– самородная сера из внутренних частей фумарольных построек (из фумарол в северной части Донного поля).

Пробы сразу же помещались в пластиковые герметичные пакеты, а затем в лабораторных условиях из них прессом при давлении 100 атм отжималась жидкая фаза.

Катионный состав и содержания микроэлементов в растворах определялись методом ИСП-АЭС на приборе IRIS Advantage в АЦ ИГМ СО РАН

(химик-аналитик, Л.Б. Трофимова). Определение содержания РЗЭ, а также Rb, Sr, Ba, Pb, Th, U в анализируемых растворах методом ИСП-МС выполнялось после разбавления и подкисления с использованием внешней градуировки в сочетании с внутренним стандартом, в качестве которого был выбран индий с концентрацией 1 ppb. Для градуировки использовали растворы стандартных геологических образцов. Содержание элементов платиновой группы, а также Hg, Tl, Bi оценивались полуколичественным методом с применением внутреннего

(б)

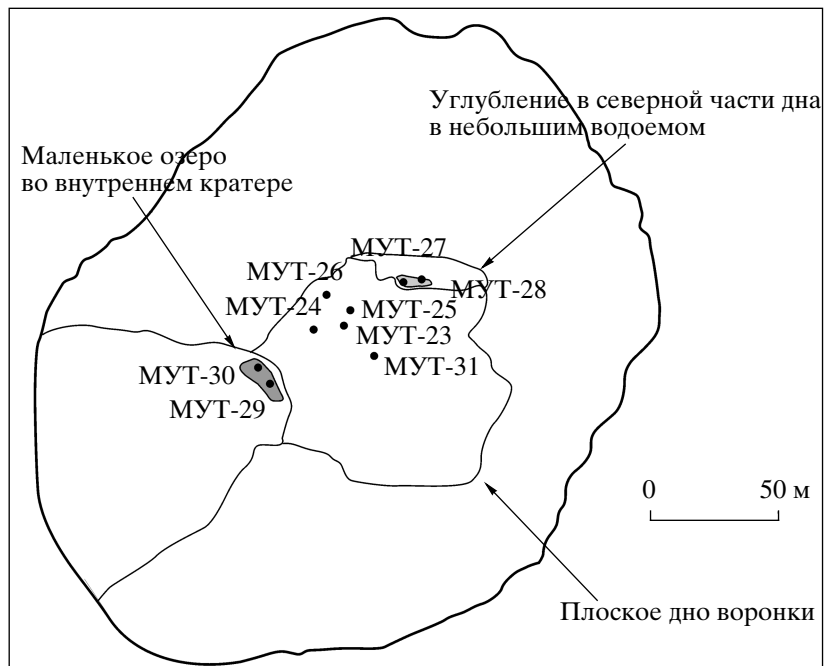
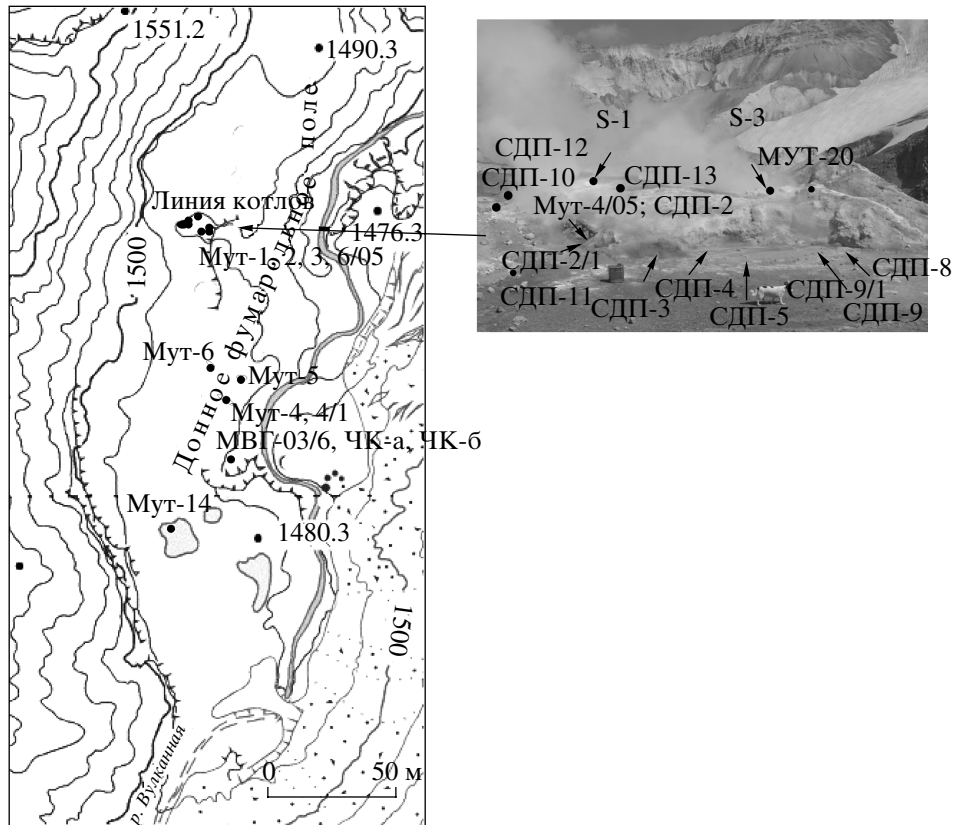
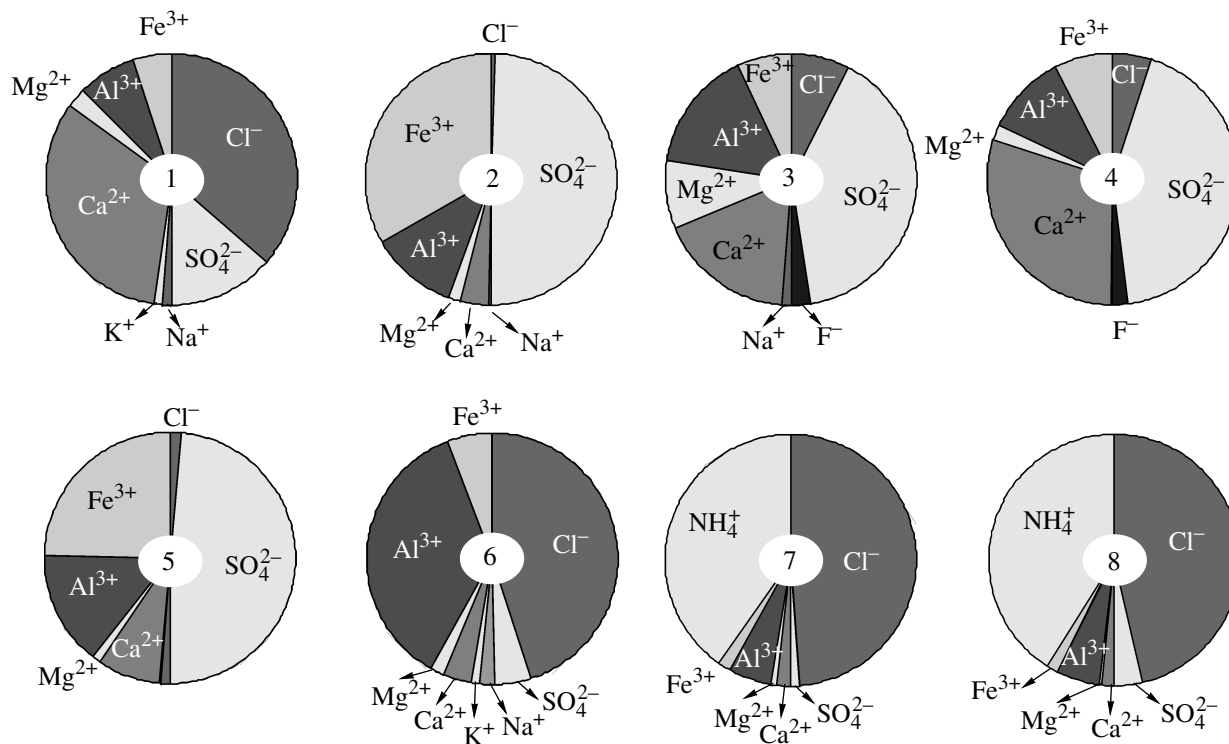


Рис. 1. Продолжение

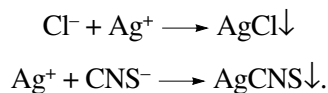
стандарта. Все измерения выполнялись на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT Finnigan Mat (химик-аналитик И.В. Николаева).

Анионный состав определялся в ИВиС ДВО РАН (аналитик С.В. Сергеева). Хлорид-ион определялся объемным аргентометрическим методом с



**Рис. 2.** Долевое соотношение основных ионов в разных растворах вулкана Мутновский. 1 – прозрачные котлы и водоемы на Донном поле; 2 – рыжие водоемы; 3 – озеро в кратере Кирсанова; 4 – водоемы в Активной воронке; 5 – поровые воды Активной воронки; 6 – грязевые котлы на Донном поле; 7 – поровые воды fumarольной постройки (большая fumarола на Донном поле № S-1); 8 – поровые воды fumarольной постройки (маленькая fumarола на Донном поле № S-2).

роданидом калия или аммония [24]. Осаждение хлорид-иона производилось в азотно-кислой среде избытком нитрата серебра. Последний оттитровывался роданистым аммонием или калием в присутствии индикатора – железоаммонийных квасцов:



Анализируемые пробы содержали сероводород, органические вещества, железо (II и III) и алюминий, которые мешали определению хлорид-иона. Их влияние убрали окислением проб перекисью водорода или марганцевокислым калием с последующим осаждением железа и алюминия. Далее пробы фильтровались и анализировались по вышеописанной методике. Сульфат- и фторид-ионы определялись по специальным методикам, разработанными и апробированными в ИВиС ДВО РАН для специфических проб кислого и ультракислого состава. При анализе сульфат-иона пробы предварительно освобождались от мешающих катионов пропусканием их через колонки с катионитной смолой КУ-2. Затем сульфат-ион определялся прямым титрованием в среде, содержащей ацетон, стандартным раствором соли бария в присутствии индикатора нитхромазо. Этот индикатор взаимодействует с барием в кислой среде

(pH = 2.0), давая контрастную реакцию и четкий переход окраски титруемого раствора из фиолетовой в голубую [21]. Фторид-ион определялся потенциометрическим методом с помощью фторидного электрода и иономера “И-130”. Мешающее влияние катионов железа и алюминия блокировалось добавлением в анализируемые пробы фтористого натрия с концентрациями 0.001N, 0.01N и 0.1N.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав растворов газогидротермальных источников, котлов и водоемов, расположенных в пределах вулкана Мутновский, очень разнообразен. Все они относятся к кислым и ультра-кислым водам (значения pH изменяются от -0.52 до 3.62) с высоким окислительно-восстановительным потенциалом, изменяющимся в широких пределах: от 160 мВ в светлых котлах до 750 мВ в поровых растворах термальных площадок. Большие вариации в содержаниях характерны как для основных ионов, так и для микроэлементов. Анионный состав представлен, главным образом, хлорид- и сульфат-ионами (табл. 1; рис. 2). Фторид-ионы обнаружены в водах рыжих водоемов (до 11 мг/л), в озере кратера Кирсанова (до 110 мг/л), в водоемах Активной воронки (до 10 мг/л) и растворах грязевых котлов (до 290 мг/л). Фосфаты в значимых количествах при-

**Таблица 1.** Физико-химические параметры и основной ионный состав газогидротермальных источников Донного поля, мг/л

№ пробы	T °C	pH	Eh	Cl <sup>-*</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-*</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe	Al <sup>3+</sup>
Прозрачные котлы и водоемы на Донном фумарольном поле														
Мут-3/05	57	2.74	350	0.055	н.д.	0.12	н.о.	2.9	5.9	90	4.1	н.д.	9.6	14
Мут-6/05	28	2.88	510	0.070	н.д.	0.25	н.о.	2.6	5.6	120	3.7	н.д.	8.5	7.5
Мут-7/05	16	3.00	690	0.064	н.д.	0.05	н.о.	3.5	5.5	33	2.6	н.д.	17	7.1
Мут-14	14	3.30	550	0.085	н.д.	0.035	н.о.	0.96	0.34	23	1.5	н.д.	9.3	4.3
Мут-1/05	14	3.62	270	0.11	н.д.	0.27	н.о.	1.2	3.5	32	1.5	н.д.	0.67	0.49
Мут-2/05	14	3.51	160	0.26	н.д.	0.18	н.о.	1.7	0.77	32	1.5	н.д.	1.2	0.46
Озеро в кратере Кирсанова														
Мут-9	32	1.37	490	0.53	88	6.5	8.6	71	7.4	690	220	н.д.	340	270
Мут-10	32	1.45	510	0.54	90	2.9	9.2	46	7.4	750	240	н.д.	200	280
МВГ-03/1	32.5	1.59	н.д.	0.53	75	3.6	9.8	42	5.2	550	160	н.д.	210	240
МВГ-03/7	32.5	1.41	н.д.	0.55	112	3.1	10	46	6.5	600	200	н.д.	230	250
Водоемы в Активной воронке (кратере Вакина)														
Мут-27	14	2.32	470	0.16	32	2.2	н.о.	17	1.5	500	20	0.1	160	110
Мут-28	14	2.70	500	0.18	34	2.0	н.о.	7.7	1.1	590	24	0.12	130	99
Мут-29	14	1.82	510	0.21	43	2.0	н.о.	6.5	0.45	650	18	0.15	140	66
Мут-30	14	2.41	520	0.22	39	1.8	н.о.	6.8	0.46	520	14	0.22	100	65
Мут-31	14	2.00	630	0.17	25	1.7	н.о.	8.9	0.85	360	12	0.1	120	80
Рыжие водоемы														
Мут-4	14	2.37	660	0.11	9.1	11	н.о.	41.5	2.9	522	107	1.6	2500	490
Мут-5	14	1.90	720	0.18	14.1	28	н.о.	14	1.9	558	200	2.4	7800	850
Мут-6	14	1.60	680	0.14	10	15	10.5	33.7	н.о.	280	145	н.д.	5800	780
Мут-4/1	14	0.55	710	0.15	7.0	7.6	2.8	55	0.42	530	45	5.2	1000	580
Грязевые котлы														
Мут-4/05	87	0.03	715	56	1.9	2.2	37	133	200	110	29	н.д.	330	720
СДП-2	87	-0.24	612	34	2.03	1.6	33	190	190	270	110	н.д.	330	1670
СДП-2/1	72	-0.52	500	27	3.7	0.59	27	160	240	230	100	110	310	800
СДП-3	87	-0.31	590	31	0.38	3.3	40	150	200	150	53	30	170	1860
СДП-4	83	0.18	510	13	30	2.7	15	67	120	53	17	10	64	1100
СДП-5	84	-0.03	530	32	115	8.5	120	500	740	170	46	18	190	2700
СДП-6	60	1.76	240	2.5	0.009	0.65	0.68	5.5	7.3	40	1.4	0.25	7.6	170
СДП-7	75	0.46	550	18	25	2.7	45	160	41	700	160	5.4	390	2300
СДП-8	76	0.05	310	3.2	0.12	0.7	21	100	130	62	19	12	56	750
СДП-9	75	-0.11	300	15	0.25	2.2	65	270	380	120	39	30	140	1870
ЧК-а	76	2.00	310	1.1	7.4	1.7	0.34	62	8.8	400	94	10	6.3	710
ЧК-б	76	2.10	250	1.3	0.41	1.5	0.28	47	6.8	280	72	1.9	6.4	47
МВГ-03/6	76	0.46	270	36	290	11	130	200	160	1600	510	11	4300	3000
Поровые воды термальной площадки														
Мут-20		0.23	750	6.8	н.д.	8.7	920	1450	120	53	1850	н.д.	1120	6020
СДП-10		0.50	726	7.3	н.д.	11	6600	5500	350	96	10300	н.д.	52900	14800
СДП-11		0.46	619	1.9	н.д.	14	1240	5400	400	70	5300	н.д.	9500	9900
СДП-12		1.80	669	8.4	н.д.	9.2	4300	7400	410	70	7300	н.д.	23300	7300
СДП-13		0.22	659	15	н.д.	12	4200	6400	380	84	8100	н.д.	16500	14300
СДП-14		1.34	682	6.0	н.д.	9.0	11	93	110	180	71	н.д.	820	400
Поровые воды серных фумарол														
S-1		0.50	660	21	н.о.	0.66	15	110	80	220	110	4020	310	490
S-3		0.35	680	24	н.о.	2.6	23	71	30	370	84	10500	400	680

Примечание. \*Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – в г/л; здесь и далее: “н.д.” – элемент не определялся, “н.о.” – элемент не обнаружен.

сутствуют во всех типах растворов. Максимальные количества  $\text{PO}_4^{2-}$  выявлены в поровых растворах термальной площадки в северной части Донного поля (6600 мг/л), в водах котлов его содержание достигает 130 мг/л. В растворах разного происхождения обнаружены существенные колебания в доле соотношении хлоридов и сульфатов: в прозрачных и полупрозрачных источниках содержания хлоридов и сульфатов приблизительно одинаковые, в растворах грязевых котлов и поровых водах серных фумарол хлориды существенно преобладают над сульфатами. Анионная часть (~90%) представлена хлорид-ионами (до 56 г/л в грязевых котлах и 24 г/л в растворах серных фумарол). Во всех остальных типах растворов (рыжих водоемов Донного поля, в озере кратера Кирсанова, водоемов Активной воронки и в поровых водах АВ), наоборот, доля сульфатов выше. Наиболее высокие содержания сульфатов обнаружены в рыжих водоемах, где доля  $\text{SO}_4^{2-}$  составляет 99% (в среднем – 15 г/л). В.В. Иванов [13] кислые термальные источники по основному анионному составу разделил на сульфатно-хлоридные (иногда хлоридные) – “глубинного” формирования и сульфатные воды “поверхностного” формирования. Этот подход был впоследствии развит Г.М. Гавриленко при мониторинге состояния Мутновского вулкана по изменению соотношений  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  в р. Вулканной [6, 7]. Видимо, в водах котлов и при формировании серных фумарол доля магматической  $\text{HCl}$  существенно большая, чем при формировании других типов источников.

Катионный состав исследованных растворов также довольно изменчив: в фоновых источниках и водоемах Активной воронки, в озере кратера Кирсанова преобладающим является кальций (рис. 2). В рыжих водоемах и поровых водах на первое место выходит железо (до 66%), а в растворах грязевых котлов – алюминий. Особое место занимают поровые растворы из возгонов серных фумарол. В них основным катионом является аммоний, который значительно преобладает над всеми остальными катионами (~80%, до 10.5 г/л). Следующим по доле содержанию в этих растворах является алюминий (11%, до 680 мг/л).

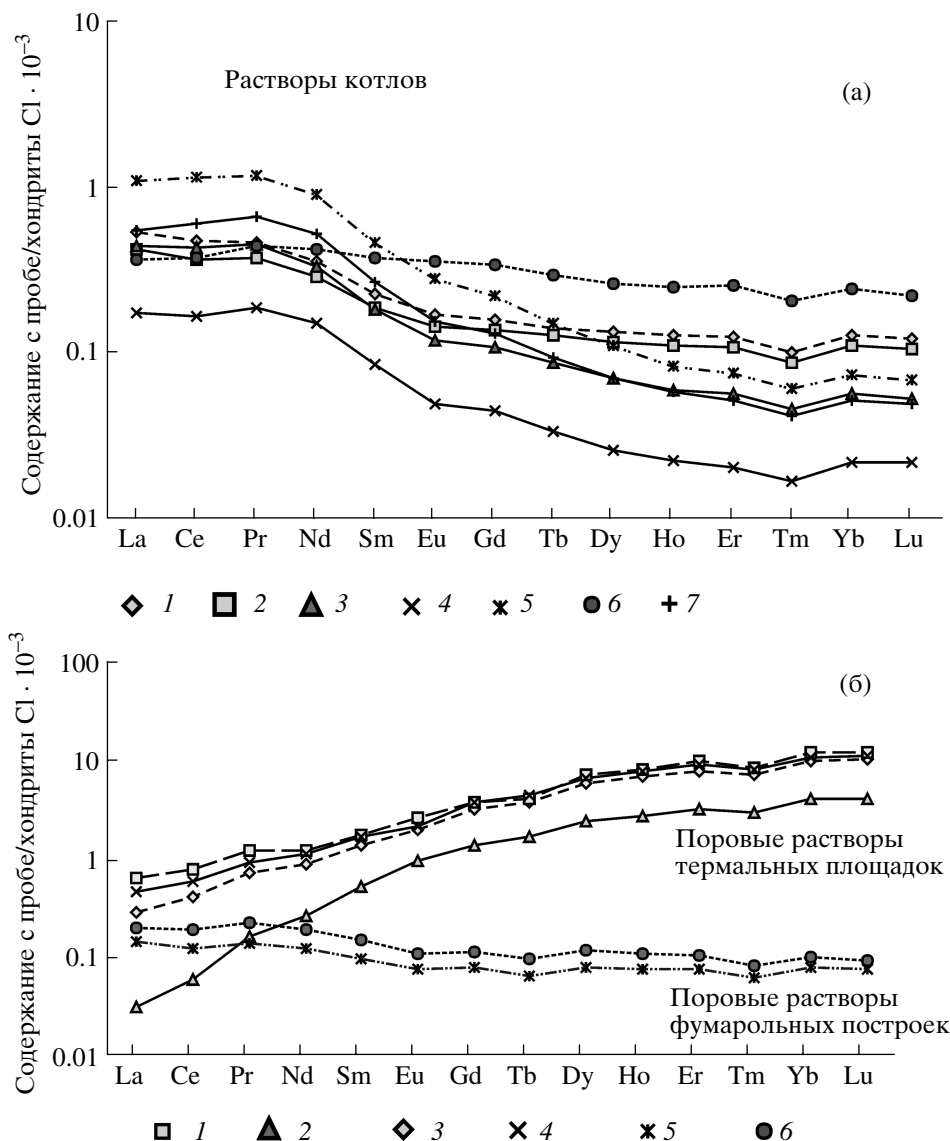
Доля микроэлементов (к этой группе мы относим элементы, которым в западной литературе соответствует термин “trace elements”) в общей минерализации растворов составляет десятые доли процента в фоновых источниках, грязевых котлах и поровых водах Активной воронки. Она существенно понижается в рыжих водоемах и озерах Активной воронки (от 0.06 до 0.08%). В поровых растворах термальных площадок и серных фумарол (сульфатар) доля микроэлементов заметно возрастает: 1.5 и 1.2% от общей минерализации, соответственно (табл. 2). Состав преобладающих микроэлементов

тоже различный. В рыжих водоемах микроэлементы можно разделить на несколько групп по их распространенности: основными являются Mn, Cu (они составляют одинаковую долю среди микроэлементов – по 23 % или 3.4 мг/л), следующие – As и Zn (14 и 12% соответственно), вклад Cd и Sr – по 6 %, и последняя группа микроэлементов – Cr, Ni, Co, V, B, которые в сумме составляют почти 15%. Элементы Li, Ti, Ba, Be, содержащиеся в 0.1 мг/л, не превышают 0.5% в микроэлементном составе. В воде озера в кратере Кирсанова на долю Mn приходится более 50% от суммы микроэлементов. В растворах Активной воронки (водоемах и поровых водах) на первое место выходит медь: ее содержания достигают почти 10 мг/л в поровых водах, а доля составляет порядка 30%. Довольно высокие содержания здесь установлены для Mn, Sr, As. На фоне контрастных составов источников и водоемов особо выделяются грязевые котлы. Их растворы отличаются от известных термальных растворов вулканических регионов аномально высокими концентрациями Cr, Ti, Ni, V. Основную долю в микрокомпонентном составе этих растворов составляет бор (41 мг/л, что соответствует 58 %), Cr, Sr, Ti, Mn, Ni, V, Nb содержатся также в значительных количествах (>1 мг/л). Максимальное содержание хрома в растворах котла Открытый (СДП-2) достигало 60 мг/л [3] (табл. 2). В [29] был приведен анализ растворов, обнаруженных на вулкане Вулькано (о. Вулькано, Липарские о-ва), в которых содержания хрома в источнике Васко (Vasco) было 45 мг/л (к сожалению, без обсуждения этого феномена). Кроме того, в растворах грязевых котлов следует отметить наличие значимых концентраций Ga, Ba, Mo. В поровых водах термальных площадок основными микроэлементами являются V, B, Ti, Mn, содержания которых превышают 150 мг/л. Очень высокие концентрации As, Zn, Cu, Cr, Li, Zr, Sr, Ni, Co. В поровых растворах серных фумарол преобладающим микроэлементом является бор: его содержания 290–330 мг/л, что составляет 86 и 61% в микроэлементном составе. Вторым по значимости в этих растворах идет As, его концентрации достигают 150 мг/л, содержания сурьмы существенно ниже. Следующим по распространенности в этих растворах оказался титан, летучесть которого далеко не так высока, как As и Sb. Марганец, цинк, цирконий, ванадий составляют первые мг/л. Следует также обратить внимание на свинец, хром, кобальт и никель, концентрации которых на фоне вышеперечисленных микроэлементов не столь высоки, но относительно содержания в термальных источниках, котлах и даже поровых растворах термальных площадок значительны. Все рассматриваемые элементы не являются характерной особенностью отдельных групп источников. В большем или меньшем количестве они присутствуют в разных типах, как, например, Cr: содержания этого элемента в поровых водах Активной воронки и Донного поля и его рыжих водоемах, в озере крате-

**Таблица 2.** Содержания некоторых химических элементов в растворах газогидротермальных источников вулкана Мутновский, мг/л

№ пробы	SiO <sub>2</sub>	Mn	Ba	Sr	As	Zn	Cu	Ti	V	Co	Cr	Ni	Be	B
Прозрачные котлы и водоемы на Донном фумарольном поле														
Мут-3/05	110	0.13	0.056	0.19	<0.05	0.088	0.029	0.006	0.052	<0.002	0.01	<0.003	<0.001	0.22
Мут-6/05	54	0.13	0.13	0.26	<0.05	0.089	0.034	0.17	0.064	<0.002	<0.003	<0.003	<0.001	0.16
Мут-7/05	24	0.089	0.05	0.24	<0.05	0.088	0.047	<0.005	<0.005	<0.002	<0.003	<0.003	<0.001	0.15
Мут-14	7.0	0.098	0.017	0.06	<0.05	0.12	0.028	0.0041	0.0072	0.0037	<0.003	<0.003	<0.001	<0.003
Мут-1/05	1.6	0.035	0.023	0.073	<0.05	0.072	0.022	<0.005	<0.005	<0.002	<0.003	0.007	<0.001	0.01
Мут-2/05	3.2	0.036	0.039	0.082	<0.05	0.087	0.04	<0.005	<0.005	<0.002	<0.003	<0.003	<0.001	<0.003
Озеро в Кратере Кирсанова														
Мут-9	190	7.2	0.061	0.88	0.75	1.2	0.012	0.43	1.1	0.0475	0.42	0.13	0.0053	0.9
Мут-10	190	7.3	0.061	0.87	0.76	1.3	0.011	0.44	1.2	0.047	0.095	0.0093	0.0054	1.5
МВГ-03/1	190	6.9	0.34	0.70	0.46	1.2	<0.002	0.38	1.3	0.037	0.22	0.032	<0.001	1.0
МВГ-03/7	210	6.8	0.48	0.80	0.71	1.2	<0.002	0.53	1.3	0.048	0.099	0.034	0.0051	1.2
Водоемы в Активной воронке (кратере Вакина)														
Мут-27	37	0.90	0.0091	0.71	<0.05	0.14	1.3	0.045	0.20	0.026	<0.003	<0.003	<0.001	<0.003
Мут-28	34	0.88	0.0065	0.65	<0.05	0.12	1.2	0.041	0.20	0.039	<0.003	<0.003	<0.001	<0.003
Мут-29	29	0.54	0.0054	0.44	<0.05	0.086	0.33	0.037	0.18	0.029	<0.003	<0.003	<0.001	<0.003
Мут-30	28	0.52	0.0057	0.46	<0.05	0.057	0.33	0.035	0.17	0.0087	<0.003	<0.003	<0.001	<0.003
Мут-31	13	0.39	0.014	0.96	<0.05	0.026	1.0	0.17	<0.005	0.037	<0.003	<0.003	<0.001	<0.003
Поровые воды осадков в водоемах Активной воронки														
Мут-25	150	1.3	0.022	1.8	<0.05	1.6	1.1	0.014	0.31	0.15	2.6	0.15	<0.001	<0.003
Мут-26	260	3.9	0.058	3.7	5.1	15	24	0.84	3.2	1.7	0.84	1.3	0.0048	7.5
Мут-27	190	3.1	0.045	1.3	<0.05	3.0	1.1	<0.005	0.14	0.23	2.7	0.29	0.0021	<0.003
Мут-25	200	1.1	0.017	1.9	<0.05	0.94	1.6	<0.005	0.37	0.17	0.89	0.11	<0.001	2.2
Мут-27'	190	2.1	0.015	1.1	<0.05	2.6	2.1	0.0085	<0.005	0.18	0.83	0.084	<0.001	<0.003
Мут-29	200	1.1	0.013	1.9	10	0.94	39	<0.005	0.37	7.3	1.3	0.11	0.0055	2.0
Мут-29	270	1.2	0.014	1.3	1.5	1.4	1.2	<0.005	1.2	0.63	1.2	0.35	<0.001	0.81
Мут-31	220	1.1	0.032	2.8	4.8	1.3	5.9	0.12	0.9	0.45	0.5	0.28	<0.001	1.7
Рыжие водоемы														
Мут-4	190	1.7	0.018	1.0	<0.05	0.88	0.71	<0.005	<0.005	0.65	0.053	0.49	0.006	0.48
Мут-5	150	0.63	0.017	0.86	<0.05	0.32	0.34	<0.005	<0.005	0.23	0.065	0.18	0.0014	0.28
Мут-6	170	11	<0.001	1.3	5.7	2.3	10	0.013	0.82	2.7	0.34	1.9	0.017	<0.003
Мут-4/1	170	2.5	0.012	0.89	0.2	1.4	1.5	0.004	0.06	0.66	0.11	0.61	0.0074	0.72
Грязевые котлы														
Мут-4 /05	100	5.5	0.24	5.6	0.39	0.45	0.62	4.2	2.4	0.48	60	33	<0.001	52
СДП-2	190	5.9	1.8	5.5	0.36	0.69	0.06	15	2.6	0.08	0.39	0.11	0.003	160
СДП-2/1	87	5.5	1.5	4.3	0.06	0.67	0.02	10	2.2	0.08	4.6	1.9	<0.001	130
СДП-3	220	2.8	1.9	6.5	0.12	0.43	0.06	7.9	2.3	0.03	0.38	0.12	<0.001	33
СДП-4	270	1.1	1.02	2.1	0.23	0.18	0.01	0.78	0.92	0.02	2.3	0.93	<0.001	9.1
СДП-5	240	3.0	0.63	20	0.61	0.39	0.050	3.2	4.5	0.05	5.0	1.8	0.0063	32
СДП-6	7.9	0.07	0.05	0.17	<0.05	0.09	0.02	0.02	0.040	0.002	0.14	0.080	<0.001	0.53
СДП-7	400	5.3	0.36	12	0.50	1.3	0.25	1.2	5.4	0.05	4.4	1.6	0.0047	30
СДП-8	250	1.0	0.38	2.7	<0.05	0.40	0.04	0.88	1.0	0.010	0.92	0.38	0.0016	9.0
СДП-9	320	2.0	0.29	11	<0.05	0.58	0.09	5.1	2.8	0.030	0.57	0.07	<0.001	17
ЧК-а	130	4.0	0.04	0.2	<0.05	0.10	0.01	0.01	0.08	<0.002	<0.003	<0.003	<0.001	3.8
ЧК-б	100	3.1	0.04	0.2	<0.05	0.12	0.02	0.01	0.06	<0.002	0.26	0.12	<0.001	2.9
МВГ-03/6	1100	8.1	0.27	13	<0.05	1.9	<0.002	4.4	13	0.066	2.1	0.55	0.014	92
Поровые воды термальных площадок														
Мут-20	8.4	30	<0.001	3.7	21	38	5.4	114	140	3.4	11	3.5	<0.001	90
СДП-10	20	400	0.21	4.6	82	110	120	180	430	5.2	18	7.1	0.99	450
СДП-11	5.9	91	0.13	3.5	67	33	14	270	280	1.5	8.5	1.4	0.70	110
СДП-12	8.6	140	0.13	5.2	12	36	13	360	370	2.5	11	3.5	0.81	89
СДП-13	13	230	0.06	7.2	17	73	15	100	350	1.4	18	2.7	0.89	340
СДП-14	50	3.7	0.47	1.7	0.95	2.8	6.1	5.1	1.1	1.1	0.33	0.47	<0.001	29
Поровые воды серных фумарол														
S- /06	36	5.3	0.61	1.8	26	2.4	0.85	5.7	1.4	0.12	0.19	0.11	0.0030	330
S-3/06	59	4.3	0.39	2.8	150	1.6	2.3	7.2	1.9	0.20	0.36	0.19	0.0035	290





**Рис. 3.** Распределение РЗЭ в растворах грязевых котлов (а), поровых водах термальных площадок и fumarольных построек (б). Для фрагмента а: 1 – СДП-2; 2 – СДП-2/1; 3 – СДП-3; 4 – СДП-4; 5 – СДП-5; 6 – СДП-7; 7 – СДП-9. Для фрагмента б: 1 – СДП-10; 2 – СДП-11; 3 – СДП-12; 4 – СДП-13; 5 – S-1; 6 – S-3.

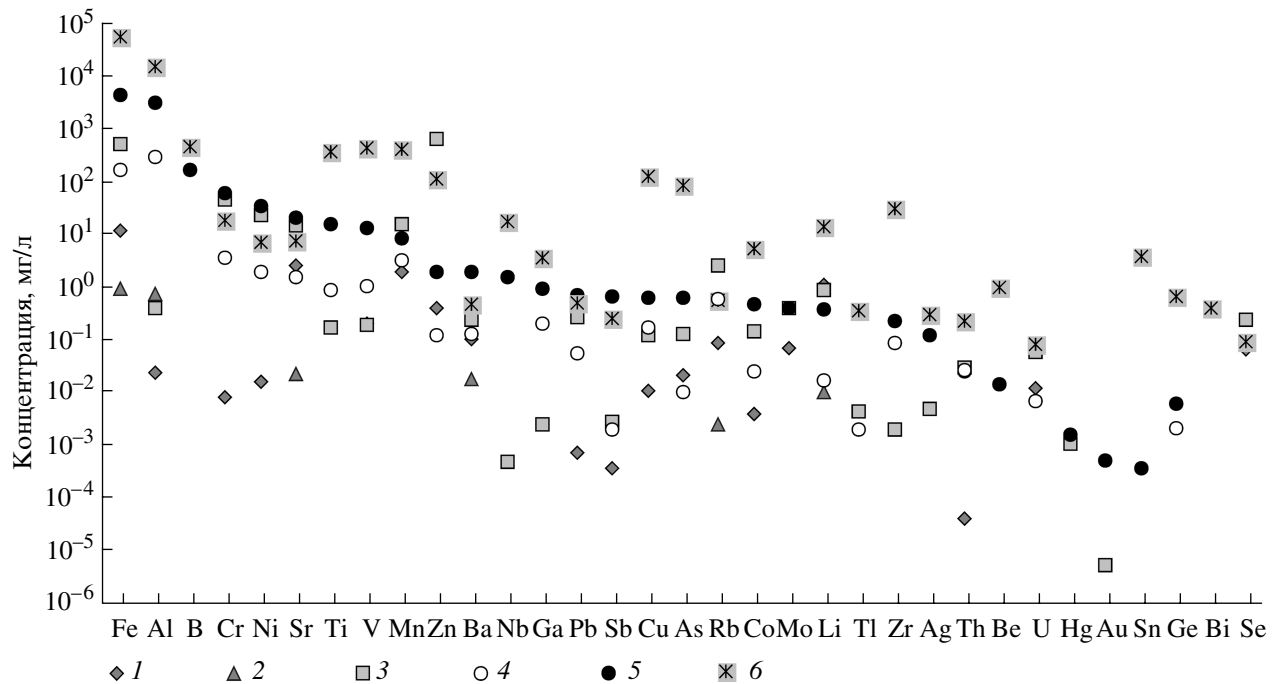
ра Кирсанова имеют низкие значения от 0.п до п мг/л. Концентрации Со и Ni, присутствующих в источниках 0.п мг/л и достигают нескольких мг/л в поровых растворах. Содержания бора в поровых водах Активной воронки равняются 8 мг/л.

Отдельному обсуждению подлежит уровень концентраций и распределение редкоземельных элементов. Высокие содержания РЗЭ – еще одна особенность растворов котлов и термальных площадок. По сравнению с приведенными максимальными данными по кислотным сульфатным и хлоридно-сульфатным водам Йелоустонской гидротермальной системы [34], содержания РЗЭ в термальных растворах Мутновского вулкана выше в несколько раз, а в одном из термальных кот-

лов котлов (СДП-5) – в 14 раз. Суммарные содержания РЗЭ достигают 2 мг/л в котлах, а в растворах термальных площадок колеблются от 3.6 до 12 мг/л (табл. 3). Близкий уровень содержаний был обнаружен в котле Большой вулкана Эбеко [2] и в Верхне-Юрьевских источниках, где  $\Sigma$ РЗЭ достигала 690 и 360 мкг/л, соответственно. Однако в котлах Мутновского концентрации РЗЭ заметно выше. Распределение РЗЭ в растворах котлов сходно, за исключением термального котла СДП-7, в котором кривая спектра представляет собой пологую линию, т.е. наблюдается обеднение легкими РЗЭ при заметном обогащении тяжелыми РЗЭ (рис. 3а). В растворах термальных площадок распределение РЗЭ совершенно иное – тяжелая часть существенно преобла-

**Таблица 3.** Содержания некоторых микроэлементов, РЗЭ, ЭПГ в растворах кипящих котлов и поровых водах, мкг/л

№ пробы	Th	U	Tl	Hg	Au	Pd	Re	Pt	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Растворы грязевых котлов																						
СДП-2	14	4.3	360	1.6	0.53	2.2	<0.1	1.8	170	380	56	220	44	12	41	6.6	44	9.1	26	4.1	27	3.9
СДП-2/1	11	3.3	120	0.40	0.34	1.8	<0.1	0.9	130	300	45	170	37	11	36	6.1	38	7.9	23	3.6	23	3.4
СДП-3	11	2.6	45	0.30	0.22	1.2	<0.1	0.32	140	350	55	200	36	8.8	28	4.1	23	4.3	12	1.9	12	1.7
СДП-4	3.9	1.1	2.9	0.40	0.16	0.2	<0.1	0.062	55	130	23	92	17	3.6	12	1.6	8.4	1.6	4.3	0.7	4.6	0.7
СДП-5	25	6.8	29	0.10	0.25	1.4	<0.1	0.45	340	920	140	540	90	21	58	7.2	35	6.0	16	2.5	16	2.2
СДП-7	2.4	1.4	8.2	0.20	0.29	0.5	<0.1	0.79	110	300	54	260	74	26	88	14	85	18	53	8.5	51	7.2
СДП-9	13	3.3	6.9	1.0	0.11	0.2	<0.1	0.04	170	490	82	310	52	11	34	4.5	23	4.2	11	1.7	11	1.6
СДП-9'	11	3.3	82	0.6	0.27	1.1	<0.1	0.62	160	410	65	256	50	13	42	6.3	37	7.3	21	3.3	21	3.0
Поровые воды термальных площадок																						
СДП-10	220	81	350	н.д.	<0.1	19	62	100	200	650	150	750	350	200	1000	200	2350	600	2150	350	2550	400
СДП-11	120	64	280	н.д.	<0.1	34	<0.1	64	10	50	20	164	104	72	360	80	806	202	678	124	860	136
СДП-12	220	72	120	н.д.	<0.1	30	2.0	39	89	350	90	540	280	150	830	190	1940	500	1700	300	2100	340
СДП-13	210	64	230	н.д.	<0.1	12	3.2	52	150	500	120	680	340	160	1000	210	2200	560	1940	340	2300	370



**Рис. 4.** Максимальные содержания химических элементов в растворах газогидротермальных источников в некоторых вулканических регионах. 1 – Этна [28]; 2 – Эль Чичон [41]; 3 – Вулкано [27]; 4 – Эбеко [2]; 5 – грязевые котлы вулкана Мутновский; 6 – поровые растворы термальных площадок.

дает над легкой (рис. 3Б). В поровых растворах сольфатар Донного поля кривые распределения РЗЭ практически повторяют конфигурацию кривой котла СДП-7. Принимая во внимание, что все эти растворы проявляются на сравнительно небольшой площади, трудно найти объяснение такой значительной разнице в перераспределении РЗЭ.

### ОБСУЖДЕНИЕ

По сравнению с опубликованными сведениями по составу термальных источников в других вулканических областях мира растворы Мутновского вулкана обладают уникальным составом. На рис. 4 приведены литературные данные, показывающие максимальные концентрации элементов в термальных водах вулканов Этна (о. Сицилия) [30], Вулкано (о. Вулкано, Липарские о-ва) [29], Эль Чичон (Южная Мексика) [41], Эбеко (о. Парамушир, Курильские о-ва) [2] в сопоставлении с максимальными содержаниями, обнаруженными в растворах кипящих котлов и поровых водах Мутновского. Особо обращает на себя внимание ассоциация Ti–V–Cr–Co–Ni. Поведение элементов этой группы очень похоже, о чем свидетельствуют высокие коэффициенты корреляции между ними (табл. 4) Содержание Ti и V в котлах вулкана Мутновский превышает на два порядка концентрации этих элементов в растворах вулкана Вулкано, в поровых растворах термальных площадок Ti и V находятся в экстремально высоких количествах (>100 мг/л). К.К. Зеленов [8]

приводит данные по содержанию титана в кратерном озере вулкана Кава Инджен (Индонезия) – 23.42 мг/л, значительно возрастающие в истоках вытекающей из озера р. Банжипати и ее верхнем течении за счет испарения мелких ручейков, формирующих эту реку. Разница в содержаниях Co, Cr и Ni в котлах Мутновского не так контрастна, но в ассоциации с Ti и V эти элементы могут свидетельствовать о необычном источнике поступления в исследованные нами растворы. Кроме того, вызывает удивление высокие содержания таких “экзотических” элементов, как Nb, Ga, Zr, Tl.

С точки зрения источников элементов представляет интерес баланс макро- и микроэлементов в исходных породах постройки вулкана (табл. 5). Проанализированные породы отвечают составу низкокальциевых андезитов и базальтов, характерных для

**Таблица 4.** Коэффициенты корреляции ( $r_{\beta}$ ) между некоторыми элементами

n = 39	Ti	V	Cr	Ni
V	0.888			
Cr	0.288	0.368		
Ni	0.129	0.164	<b>0.967</b>	
Co	<b>0.666</b>	<b>0.774</b>	0.339	0.233

Примечание. n – количество анализов; жирным шрифтом выделены  $r_{\beta}$  при  $\beta = 1\%$ , курсивом – при  $\beta = 5\%$ .

**Таблица 5.** Состав базальтов и андезитов вулкана Мутновский и содержание некоторых редких элементов

Компонент	Базальт	Андезит
SiO <sub>2</sub>	50.07	59.52
TiO <sub>2</sub>	1.09	0.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.25	17.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.67	7.69
MnO	0.16	0.12
MgO	4.67	2.21
CaO	9.75	6.98
Na <sub>2</sub> O	2.45	3.35
K <sub>2</sub> O	0.31	1.43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.19
V	280	112
Cr	120	11.4
Ni	24	13.6
Co	29	16
Cu	110	63
Zn	87	55

Примечание. Содержание оксидов силикатной группы – в %, содержание редких элементов – в г/т.

Восточной и Южной Камчатки [23]. Содержания практически всех микроэлементов, на которые был проанализирован андезит, ниже кларковых значений [5, 38], за исключением V, Co, Cu (они находятся на близкларковом уровне) (табл. 5). Аналогичная картина с базальтами. Незначительное превышение определено только для V, Ge, Ag, Cd и Pb. Следовательно, породы вулкана, не содержат повышенных концентраций тех элементов, высокие количества которых были обнаружены в термальных растворах. Таким образом объяснение выявленным аномалиям следует искать в составе магматического флюида и особенностях структурных путей его транспорта.

Присутствие РЗЭ в водах однозначно трактуется как выщелачивание из вмещающих пород в близповерхностных условиях [34, 39, 43], а стабильность в растворе этих элементов напрямую зависит от рН-условий и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) [36]. В исследованиях по распространности РЗЭ в термальных водах показано, что существует прямая корреляция между концентрацией этих элементов и кислотностью растворов [31, 35], однако не строгая. Предполагается, что некоторые иные факторы могут значительно влиять на поступление и нахождение в растворах этих элементов. Приведенные в [17] данные о содержании РЗЭ в грунтовых водах массива аггаитовых нефелиновых сиенитов составляют  $\Sigma\text{РЗЭ} = 8.7 - 664$  мкг/л, при том, что они взаимодействуют с породами с повышенными содержаниями РЗЭ. Вероятно, можно

назвать две основные причины появления высоких концентраций РЗЭ в растворах: 1) физико-химические параметры флюидов (ультракислая среда и высокая температура), обладающие большой способностью к растворению этих элементов [14], 2) особенности их транспорта к поверхности. Поскольку породы, из которых сложена постройка вулкана Мутновский, содержат незначительные концентрации РЗЭ, то наблюдаемые нами их аномально высокие содержания в вулканических водах, очевидно, связаны глубинным источником флюида, а также и с высокой степенью обогащения на неизвестных пока нам геохимических барьерах в недрах вулкана.

Кроме вышеприведенных данных в растворах котлов и термальных площадок обнаружены элементы платиновой группы,  $\Sigma(\text{Pd, Re, Pt})$  до 4 мкг/л в котлах и до 180 мкг/л в поровых растворах (табл. 3). В [33] отмечается, что высокохлоридные флюиды в высокотемпературных гидротермально-магматических системах могут быть ответственны за начальное концентрирование и перераспределение ЭПГ, что контролируется комплексобразованием с HCl (PtCl<sub>3</sub>H). Растворимость Pt может быть очень высока при повышенных температурах (800–900°C) и высокосолёных растворах. Теоретические предсказания растворимости ЭПГ существенно ниже их фактической растворимости. В более низкотемпературных средах вероятны бисульфидные комплексы с HS<sup>-</sup> [44]. Устойчивая ассоциация Co–Cr–Ni–Ti–V в растворах и значимая корреляция распределения ЭПГ с Co (0.965), V (0.915), Cu (0.888), Ni (0.863), Cr (0.845) подтверждает совместный перенос указанных элементов магматическими флюидами.

Для объяснения механизмов формирования растворов была сделана попытка описать эволюцию флюида и результирующие смешанные растворы физико-химической моделью. Модель описывает миграцию флюида от магматической камеры к поверхности.

Моделирование проводилось по методике В.Н. Шаропова [28] с использованием программы СелекторWin в проточно-реакторной модификации [15]. В характере перемещения магматического флюида от границы отделения флюида из кристаллизующегося базитового расплава рассматривалось неизотермическое течение флюида по вертикальному трещинному каналу от контакта интрузива до поверхности вулкана. При моделировании взаимодействия “флюид–порода” мы учитывали переслаивание в разрезе вулканической постройки базальтов, андезито-базальтов и дацитов, также наличие горизонтов высокопористых пород (туфы) и зон трещиноватости (рис. 5). В расчетах учитывалась глубина залегания интрузива 1–10 км от поверхности Земли. Весовая доля флюида порядка 3% от веса кристаллизующегося расплава, рО<sub>2</sub> флюида отвечает интервалу между IW и QHem буферами. От “источ-

ника” до реактора № 20 давление менялось от 3000 до 500–300 бар,  $T$  – от 1000 °C до 300 °C. В “источнике” в состав независимых компонентов входили: Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, C, H, O, Cl, F, N, S;  $C/H = 1-0.01$ ;  $S/Cl = 1-0.2$ ;  $F/Cl = 0.3-0.1$ ;  $N/F = 1$ . В расчетах использованы термодинамические базы данных [37, 45, 46].

В восстановительных условиях (начальное  $pO_2 < 14$ ) процессы экстракции петрогенных и микроэлементов из базальтов идут слабо. Наиболее проявлены они для Mn, Mo, Co (в газе содержания доходят до первых мг/л). При конденсации газов происходит образование кислых восстановленных растворов ( $pH = 4.5$ ,  $Eh = -0.2$ ) с заметными концентрациями металлов (мг/л): Co – 0.0005, Mo – 0.000001, Mn – 2. При увеличении содержания Cl, F, S на порядок подвижность компонентов увеличивается на несколько порядков. В газовой фазе в последнем резервуаре постепенно идет накопление Co, Cr, Mo, Ni, V, Al, Mn, Ti. Однако, концентрации в конденсате магматического газа для большинства компонентов не превышают первых мг/л. Для существенной экстракции компонентов из базальтов необходимо наличие окисленных высокотемпературных газов, которые могут формироваться в верхней части вулcano-гидротермальной системы Мутновского вулкана при смешении магматогенных флюидов с перегретыми парами поверхностных вод, обогащенных кислородом [1]. После отделения магматогенного флюида он насыщается, в основном, петрогенными компонентами как при взаимодействии с породами камеры, так и с породами нижней части разреза над камерой (рис. 6). Далее подъем магматогенного флюида может привести либо к его конденсации и образованию зоны конденсированных магматогенных флюидов, либо к взаимодействию с поверхностными водами и образованию высокотемпературных, обогащенных кислыми компонентами и кислородом газов. При взаимодействии таких газов с породами разреза они выщелачивают большое количество элементов, как основных, так и примесных. Транспорт смешанных газов может быть направлен как к поверхности, так и к границе конденсации. На поверхности газы подобного состава и температуры разгружаются в Активной воронке. Следующий геохимический барьер для смешанных конденсированных флюидов – граница вторичного кипения. Под границей вторичного кипения образуется зона рассолов. В газовую фазу уходит большее количество воды и некоторое количество кислых газов, а петрогенные и микрокомпоненты остаются целиком в сепарате. Именно в этих сепаратах и достигаются искомые концентрации элементов. Дальнейший путь к поверхности флюидов может происходить беспрепятственно (по открытым каналам), видимо таким образом и формируются грязевые котлы на Донном поле. Кроме того, происходящие в недрах вулканической постройки процессы могут ослож-

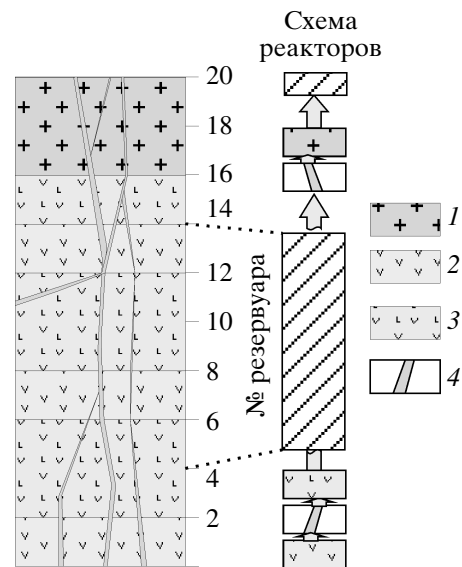


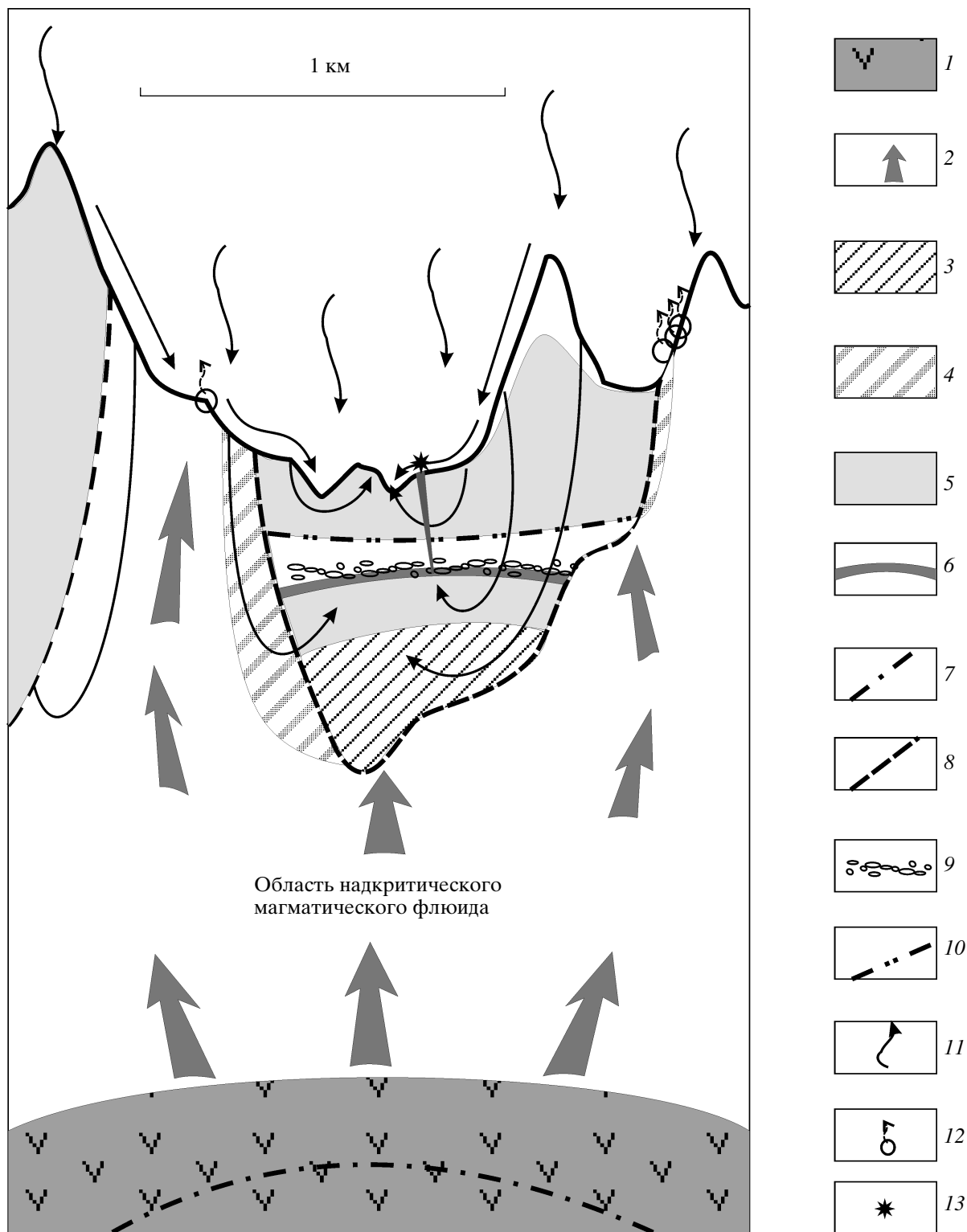
Рис. 5. Схема строения моделируемой колонки. 1- андезито-дациты; 2- базальты; 3- андезито-базальты; 4- зоны трещиноватости.

няться взаимодействием со следующими порциями метеорных и пластовых вод, вторичной конденсацией, что приводит к разбавлению и резкому снижению концентраций элементов. Это наблюдается в соседствующих термальных источниках, растворы которых существенно менее богаты химическими элементами.

Для образования растворов с аномальным содержанием микроэлементов необходимо сочетание следующих условий: а) магматогенные газы с высоким содержанием HCl, HNO<sub>3</sub>, HF и сернистыми соединениями; б) смешение с поверхностными растворами, обогащенными кислородом и позволяющими существенно увеличить объем агрессивных флюидов; в) концентрирование смешанных флюидов на границе вторичного кипения.

Таким образом, определившись с возможным генезисом имеющихся растворов, мы постарались выяснить формы нахождения элементов для всех типов источников и равновесные с ним фазы. Определение химических форм элементов проводилось физико-химическим моделированием также при помощи ПК Селектор.

В прозрачных котлах и водоемах на Донном поле большинство металлов, по которым проводился расчет (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Mn), находится преимущественно в свободной, аква-ионной форме (табл. 6), за исключением меди, которая формирует хлоридные комплексы (86 % от общего содержания). Вторая по значимости форма для разных элементов различна, и нам представляется существенной. В прозрачных и полупрозрачных котлах и источниках Ca, Mg, Mn образуют заметное количество сульфатных комплексов: 20, 32 и 10 %, соот-



**Рис. 6.** Схематическая модель динамики флюида в разрезе вулкана Мутновский. 1 – базальтовое тело, являющееся источником тепла и газов; 2 – магматический флюид; 3 – зона возможного существования конденсатов магматического газа; 4 – зона существования смешанных газов; 5 – зона смешанных растворов; 6 – область образования рассолов; 7 – граница ретроградного кипения; 8 – граница конденсации; 9 – граница вторичной конденсации; 10 – граница вторичной конденсации; 11 – метеорные воды; 12 – фумаролы; 13 – грязевые котлы.

**Таблица 6.** Химические формы нахождения элементов в растворах термальных источников, % от валового содержания

Формы	Прозрачные котлы и водоемы	Рыжие водоемы	Грязевые котлы	Формы	Прозрачные котлы и водоемы	Рыжие водоемы	Грязевые котлы
Ca <sup>2+</sup>	80	32	75	Sr <sup>2+</sup>	100	0	80
CaSO <sub>4</sub>	20	68	1	SrCl <sup>+</sup>	0	0	20
CaCl <sup>+</sup> + CaCl <sub>2</sub>	0	0	24	K <sup>+</sup>	98	69	98
Co <sup>2+</sup>	н.о.	99	50	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2	31	1
CoCl <sup>+</sup>	0	1	50	KCl	0	0	1
Cr <sup>3+</sup>	н.о.	100	99	Mn <sup>2+</sup>	90	45	50
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	0	1	MnSO <sub>4</sub>	10	55	1
Cu <sup>+</sup>	10	0	0	MnCl <sup>+</sup>	0	0	49
Cu <sup>2+</sup>	4	100	54	Na <sup>+</sup>	98	69	82
CuCl <sup>+</sup> + CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	86	0	46	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2	31	0
Fe <sup>2+</sup>	100	98	0	NaCl	0	0	18
Fe <sup>3+</sup>	0	1	17	V <sup>3+</sup>	5	0	0
FeCl <sup>2+</sup>	0	0	66	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	90	100	98
FeF <sup>2+</sup>	0	1	16	HVO <sup>2+</sup>	5	0	0
FeOH <sup>2+</sup>	0	0	1	H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	0	0	2
Mg <sup>2+</sup>	68	18	72	Ni <sup>2+</sup>	0	100	96
MgSO <sub>4</sub>	32	82	2	NiCl <sup>+</sup>	0	0	4
MgCl <sup>+</sup>	0	0	26	Al <sup>3+</sup>	100	100	100

ветственно. Равновесными твердыми фазами в этих источниках могут быть кварц (70 % от общего количества вторичных минералов) и пирит (30 %), в качестве примеси вероятно образование самородной серы, барита, ковеллина, гидросульфата цинка.

В растворах рыжих водоемов сульфатная форма Ca и Mg существенно преобладает над акваионной, составляя 68 и 82%, соответственно. Для щелочных металлов (K и Na) доля сульфатной формы не так высока, достигает 30 %, хлоридные формы отсутствуют вовсе. Мышьяк и фосфор образуют собственные кислоты: H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (85%), H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> (15%) и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (83%), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (17%). В осадке может формироваться ассоциация минералов, характерных для окислительных обстановок (по данным моделирования): преобладает гематит – 95%, кварц – 4%, в качестве примесных могут присутствовать ангидрит и барит.

В растворах грязевых котлов вторая по значимости химическая форма для рассматриваемых элементов – хлоридные комплексы, доля которых для разных металлов колеблется от нескольких % (для K и Ni) до 66% (для Fe). Сульфатные комплексы в небольшом количестве образуют только Ca, Mg, K, Mn.

PЗЭ в ультракислых растворах могут находиться как в виде свободных ионов, так и образовывать хлоридные и сульфатные комплексы [40]. Для ванадия превалирующая форма VO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Интересно, что этот элемент, так же, как мышьяк и фосфор, в таких растворах может присутствовать в виде кислоты, как было показано в [42]: в окисленных водах преобладающими формами нахождения ванадия являются анионы H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup> и HVO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, подобные фосфатам. Ванадий, весьма устойчивый по отношению к различным химическим воздействиям, растворяется только в HF или в кислотах, являющихся одновременно сильными окислителями [19]. Между распределением F и V в растворах существует высокая положительная корреляция (K<sub>корр</sub> = 0.799, граничные значения оценки при β = 1% – 0.549), но с NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (азотная кислота обладает наиболее сильными окислительными свойствами) корреляция отсутствует. Видимо, основную роль в извлечении ванадия в растворы играет плавиковая кислота, которая содержится в изученных пробах в большем или меньшем количестве. Хром, помимо аква-иона, в очень небольшом количестве образует гидрохромат (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Он растворим в разбавленных HCl и

$H_2SO_4$  [20], появление Cr в растворах котлов, очевидно, определяется этими химическими свойствами. Мышьяк и фосфор, главным образом, находятся в виде кислот: мышьяковистой ( $H_3AsO_4$ ) и фосфористой ( $H_3PO_4$ ). Подробный анализ поведения титана в водах вулканического происхождения, сделанный К.К. Зеленовым [9, 10], привел его к выводу, что титан в эффузивном процессе может поступать на поверхность в виде соединений с галоидными и сернистыми газами. При высоких температурах титан становится химически очень активным и энергично соединяется с галоидами, кислородом и серой [20]. Принимая во внимание результаты К.К. Зеленова в сочетании с известными данными по химии этого элемента, становится понятным высокая концентрация титана в растворах серной фумарольной постройки на Донном поле. При формировании близповерхностных ультракислых растворов титан остается вполне подвижен, формируя разновалентные комплексы с хлором, сульфатом, фтором. Его повышенные содержания в растворах котлов, наряду с другими фактами – высокая хлоридность, ведущее значение алюминия, преобладание Fe(II) над Fe(III), могут свидетельствовать о значительном вкладе магматических флюидов в состав гидротермальных растворов, разгружающихся в виде водных и грязевых термальных котлов. По оценкам М.Е. Зеленого [11], доля магматического газа в источниках Донного поля колеблется в пределах 0.5–24%. Очевидно, растворы котлов и поровые воды термальных площадок содержат его максимальную долю вследствие подъема раствора (сепарата) из зоны вторичного кипения по открытым трещинным каналам.

По данным моделирования, возможными твердыми фазами, образующимися в растворах котлов, является пирит (70%), кроме того, в существенных количествах могут отлагаться хлорит, алунит, диаспор (10%). Методом РСА в твердом веществе термальных площадок уверенно диагностированы алунит, диаспор, пирит, гидросульфаты кобальта и никеля, хроматы марганца, железа, кобальта.

## ВЫВОДЫ

1. На термальных площадках вулкана Мутновский обнаружены аномальные по составу растворы, в которых концентрации многих микроэлементов значительно превышают их в термальных водах других активных вулканов мира.

2. Термальные источники Донного поля Мутновского вулкана могут трактоваться как локальные участки разгрузки рассолов из области концентрирования компонентов смешанных флюидов под зоной вторичного кипения.

3. Ассоциации химических элементов в растворах грязевых котлов, находящихся в повышенных количествах (Cl–Al–Ti–Cr–Ni–Co–P3Э–ЭПГ), сви-

детельствуют о глубинном происхождении флюидов с последующим концентрированием растворов на геохимических барьерах.

Авторы благодарят к.г.-м.н. М.Е. Зеленого, Д.В. Мельникова и А. Иген за помощь при проведении полевых работ в 2003 г. Большую благодарность выражаем аналитикам Л.Б. Трофимовой, И.В. Николаевой, С.В. Полесскому, Ю.П. Колмогорову (АЦ ИГМ СО РАН), С.В. Сергеевой (ИВиС ДВО РАН) за анализ растворов и образцов пород, В.Н. Шарапову за участие в полевых работах в 2005 г. и последующие плодотворные дискуссии и обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 03-05-64324, 06-05-96002, 07-05-00910) и ДВО РАН (гранты №№ 07-III-Д-08-092; 09-III-Д-08-491; 09-III-В-08-466).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонова Е.П. Моделирование динамики тепломассопереноса и физико-химических процессов в гидротермальной системе вулкана Эбеко (Курильские острова): Автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск: Институт геологии СО РАН, 2004. 21 с.
2. Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Трофимова Л.Б. и др. Гидрогеохимия газогидротермальных источников вулкана Эбеко (о-в Парамушир) // Вулканология и сейсмология. 2006. № 1. С. 39–51.
3. Бортникова С.Б., Шарапов В.Н., Бессонова Е.П. Гидрогеохимический состав источников поля Донного Мутновского вулкана (Южная Камчатка) и проблемы их связи с надкритическими магматическими флюидами // Докл. РАН. 2007. Т. 413. № 4. С. 530–534.
4. Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Пронин А.А. Активная воронка Мутновского вулкана // Бюл. вулканол. станций. 1966. № 40. С. 25–36.
5. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
6. Гавриленко Г.М., Гавриленко М.Г. Гидрохимические предвестники извержения вулкана Мутновский (Камчатка) в марте 2000 г. // Вестник МГУ. Сер. Геология. 2004. № 4. С. 25–34.
7. Гавриленко Г.М., Мельников Д.В., Зеленский М.Е., Тавиньо Л. Многолетний гидрогеохимический мониторинг вулкана Мутновский (Камчатка) и фреатическое извержение в апреле 2007 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2007. Вып. 9. № 1. С. 125–130.
8. Зеленов К.К. Алюминий и титан в кратерном озере вулкана Кава Инджен (Индонезия) // Изв. АН СССР. Сер. Геологическая. 1965. № 5. С. 32–45.
9. Зеленов К.К. Вулканогенный титан в зоне гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. Геологическая. 1965. № 10. С. 63–74.
10. Зеленов К.К. Геохимия алюминия и титана в областях вулканической деятельности островных дуг // Советская геология. 1963. № 3. С. 61–81.
11. Зеленский М.Е. Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпе-



- ратурных фумарол на вулкане Мутновский (Камчатка): Автореф. дис... канд. геол.-минер. наук. Новосибирск: Институт геологии СО РАН, 2003. 20 с.
12. *Зеленский М.Е., Овсянников А.А., Гавриленко Г.М., Сеньюков С.Л.* Извержение вулкана Мутновский (Камчатка) в марте 2000 г. // Вулканология и сейсмология. 2002. № 6. С. 25–28.
  13. *Иванов В.В.* Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма // Тр. Лаборатории вулканологии АН СССР. 1961. Вып. 19. С. 58–68.
  14. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. Кн. 6. Редкие f-элементы. М.: Экология, 1997. 607 с.
  15. *Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др.* Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. С. 3–21.
  16. *Кирюхин А.В., Леонов В.Л., Словоцов И.Б. и др.* Моделирование эксплуатации участка Дачный Мутновского геотермального месторождения в связи с обеспечением теплоносителем Мутновской ГеоЭС 50 МВт // Вулканология и сейсмология. 2005. № 5. С. 19–44.
  17. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 294 с.
  18. *Мелекесцев И.В., Брайцева О.А., Пономарева В.В.* Динамика активности вулканов Мутновский и Горелый в голоцене и вулканическая опасность для прилегающих районов (по данным тефрохронологических исследований) // Вулканология и сейсмология. 1987. № 3. С. 3–18.
  19. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1965. Т. 1. 519 с.
  20. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1967. Т. 2. 399 с.
  21. Органические реактивы для определения неорганических ионов. М.: НИИТЭХИМ, 1971. 24 с.
  22. *Поляк Б.Г.* Геотермические особенности области современного вулканизма (на примере Камчатки). М.: Наука, 1966. 180 с.
  23. *Пополитов Э.И., Вольнец О.Н.* Геохимические особенности четвертичного вулканизма Курило-Камчатской островной дуги и некоторые вопросы петрогенезиса. Новосибирск: Наука, 1981. 182 с.
  24. *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.
  25. *Селянгин О.Б.* Новое о вулкане Мутновский: строение, развитие, прогноз // Вулканология и сейсмология. 1993. № 1. С. 17–35.
  26. *Серафимова Е.К.* Особенности химического состава фумарольных газов Мутновского вулкана // Бюл. вулканол. станций. 1966. № 2. С. 56–65.
  27. *Таран Ю.А., Вакин Е.А., Пилипенко В.П., Рожков А.М.* Геохимические исследования в кратере вулкана Мутновский // Вулканология и сейсмология. 1991. № 5. С. 37–55.
  28. *Шарапов В.Н.* Динамика развития надстеносферных флюидных систем // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 5. С. 459–470.
  29. *Aiuppa A., Dongara G., Capasso G., Allard P.* Trace elements in the thermal groundwaters of Vulcano Island (Sicily) // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2000. V. 98. P. 189–207.
  30. *Aiuppa A., Allard P., d'Alessandro W. et al.* Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily) // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 11. P. 1827–1841.
  31. *Bau M.* Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium // Chemical Geology. 1991. V. 93. P. 219–230.
  32. *Giammanco S., Ottavian M., Valenza M. et al.* Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily, Italy) // Volcanol. Res. 1998. V. 32. № 1. P. 19–30.
  33. *Hanley J.J.* The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T hydrothermal and high-T magmatic-hydrothermal environments // Exploration for Platinum-Group Element Deposits. Ed. By J/E/Mungall. Short Course Series. Canada. 2005. V. 35. P. 35–56.
  34. *Lewis A.J., Palmer M.R., Kemp A.J.* Variations of the rare earth element abundances in the hydrothermal waters from the Yellowstone hydrothermal system, Wyoming, USA // Mineral. Mag. 1994. V. 58A. P. 525–526.
  35. *Lewis A.J., Palmer M.R., Sturchio N.C., Kemp A.J.* The rare earth element geochemistry of acid-sulfate and acid-sulfate-chloride geothermal system from Yellowstone National Park, Wyoming, USA // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 4. P. 695–706.
  36. *Marcos N.* Low-temperature mobility of Rare Earth Elements (REE), K, and Th at the Olkiluoto Site, SW Finland // Mineral Res. Society. Symposium Proceedings. 2002. V. 713. P. 825–832.
  37. *Reid R., Prausnitz J., Sherwood T.* The properties of gases and liquids, 3d edition, McGrawHill Book Company. New York, 1977. 592 p.
  38. *Rollinson H.R.* Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Essex: London Group UK Ltd., 1994. 352 p.
  39. *Shannon W.M., Wood S.A., Brown K., Arehart G.* REE Contents and Speciation in Geothermal Fluids from New Zealand // Water-Rock Interaction 2001. Symposium proceedings / Eds. R. Cidu 2001. V. 2. P. 1001–1004.
  40. *Sverjensky D.A.* Europium redox equilibria in aqueous solution // Earth Planet Sci. Letters. 1984. V. 67. P. 70–78.
  41. *Taran Y., Fischer T.P., Pokrovsky B. et al.* Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichon Volcano, Chiapas, Mexico // Bull. Volcanol. 2003. V. 59. P. 445–459.
  42. *Wehrli B., Stumm, W.* Vanadium in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 69–77.
  43. *Wood S.A.* The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. Part 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic speciation of natural waters // Chemical Geology. 1990. V. 82. P. 159–186.
  44. *Wood S.A.* The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposit. The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements (Ed. L.J. Cabri). CIM Special V. 54. Montreal. 2002. P. 211–249.

45. Woods T.L., Garrels R.M. Thermodynamic Values at Low Temperature for Natural Inorganic Materials: An Uncritical Summary. 1987. Oxford University Press, N. Y. 242 p.
46. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V. 83. P. 27–118.

## The Hydrogeochemistry of Thermal Springs on Mutnovskii Volcano, Southern Kamchatka

S. B. Bortnikova<sup>1</sup>, G. M. Gavrilenko<sup>2</sup>, E. P. Bessonova<sup>3</sup>, A. S. Lapukhov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Oil-and-Gas Geology and Geophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Division, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatskii, 683006, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090, Russia*

This paper reports results from a hydrogeochemical study of thermal springs on Mutnovskii Volcano. The solutions of mud pots and the pore water of thermal localities in the Donnoe Field were found to have an anomalous composition over a wide range of chemical elements, including rare earth elements (REE) and platinum metals (PGMs). The solutions of different springs exhibit considerable variations in the major and minor element composition, indicating differences in their generation and upward transport. Physicochemical modeling showed that the mud pots studied can have been formed when the separate was ascending along an open fissure channel from the secondary zone of mixed boiling fluids. The high concentrations of titanium, vanadium, chromium, nickel, cobalt, REEs, and PGMs suggest a deep-seated source for these. The chemical forms of the elements in the solutions (primarily free aquaions) and a highly acidic environment facilitate a high mobility of the elements. Deposition and concentration of these under near-surface conditions is little likely.