

ИСТОЧНИКИ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ВУЛКАНА ЗОНЫ СУБДУКЦИИ: МУТНОВСКИЙ ВУЛКАН, КАМЧАТКА

© 2012 г. М. Е. Зеленский*, Ю. А. Таран**, Е. О. Дубинина***,
В. Н. Шапарь****, Е. А. Полынцева*****

*Институт экспериментальной минералогии РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, e-mail: ppt61@mail.ru

** Instituto de Geofísica UNAM, Corido 04510 Mexico, D.F.

*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35

**** Институт вулканологии и сейсмологии РАН
683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийта, 9

***** Сибирский федеральный университет,
660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 7

Поступила в редакцию 27.08.2010 г.

Принята к печати 27.04.2011 г.

На основе простой модели смешения, путем сравнения химического и изотопного состава газовых эмиссий с составами основных геохимических резервуаров в зоне субдукции, при ряде исходных допущений, рассчитан баланс флюидов вулкана Мутновский. Основу глубинного компонента (до 70–73% в наиболее горячих фумаролах) составляет слэб-флюид, отделяющийся при дегидратации Тихоокеанской плиты. Мантийная составляющая не превышает 2.1%. Доля газов континентальной коры может составлять от 0.5% до 5% в зависимости от принятого в расчетах конечного компонента. По составам газов Мутновский относится к типичным субдукционным вулканам, но имеет сложное строение флюидной системы. Наблюдаемое распределение составов фумарол вулкана объясняется дегазацией двух магматических тел.

Ключевые слова: Камчатка, Мутновский вулкан, вулканические газы, баланс флюидов, субдукция, слэб, мантия, континентальная кора.

ВВЕДЕНИЕ

Потоки флюидов в зонах континентальных окраин и островных дуг (зоны субдукции) играют ключевую роль в процессе глобальной дегазации Земли. Летучие компоненты, отделяющиеся от погружающейся океанической плиты (слэба), участвуют в генерации островодужных магм, а вулканические дуги трассируют области разгрузки флюидов на земную поверхность. Суммарное количество летучих, разгружающихся в зонах островных дуг на вулканах и при формировании интрузий, сбалансировано с потоком летучих в зону генерации магм из мантии (мантийного клина), океанической коры и континентальной коры [1–3], однако существующие оценки баланса немногочисленны и пока весьма приближительны (\pm полпорядка).

Вулканы с высокотемпературными фумаролами в состоянии длительной стационарной дегазации (Satsuma-Iwojima, Momotombo, Кудрявый, Мутновский) служат важным источником данных о флюидном режиме в зоне субдукции. При-

сутствующие в газах инертные и малоактивные компоненты – He, Ar, N₂, CO₂, и изотопные составы легких элементов (H/D, ³He/⁴He, ¹²C/¹³C, ¹⁴N/¹⁵N, ¹⁶O/¹⁸O) дают возможность судить об источниках вещества. Эти компоненты составляют комбинацию, зависящую от соотношения в вулканическом газе относительных вкладов из пяти главных геохимических резервуаров зоны субдукции: мантии, измененной океанической коры, океанических осадков, континентальной коры, и метеорных вод. Для каждого из резервуаров существует свой уникальный интервал сочетаний концентраций компонентов (геохимическая сигнатура). Сигнатуры резервуаров могут быть обнаружены в вулканических газах после смешения флюидов и разбавления метеорными водами. Для этого использовались различные методы: определение концентраций He, Ar, N₂, CO₂ [4], измерение потока мантийного гелия ³He и гелиевых соотношений [5, 6], исследование изотопного состава азота $\delta^{15}\text{N}$ [7, 8] или углерода $\delta^{13}\text{C}$ [9], исследование эмиссии SO₂ [10], расплавных включений

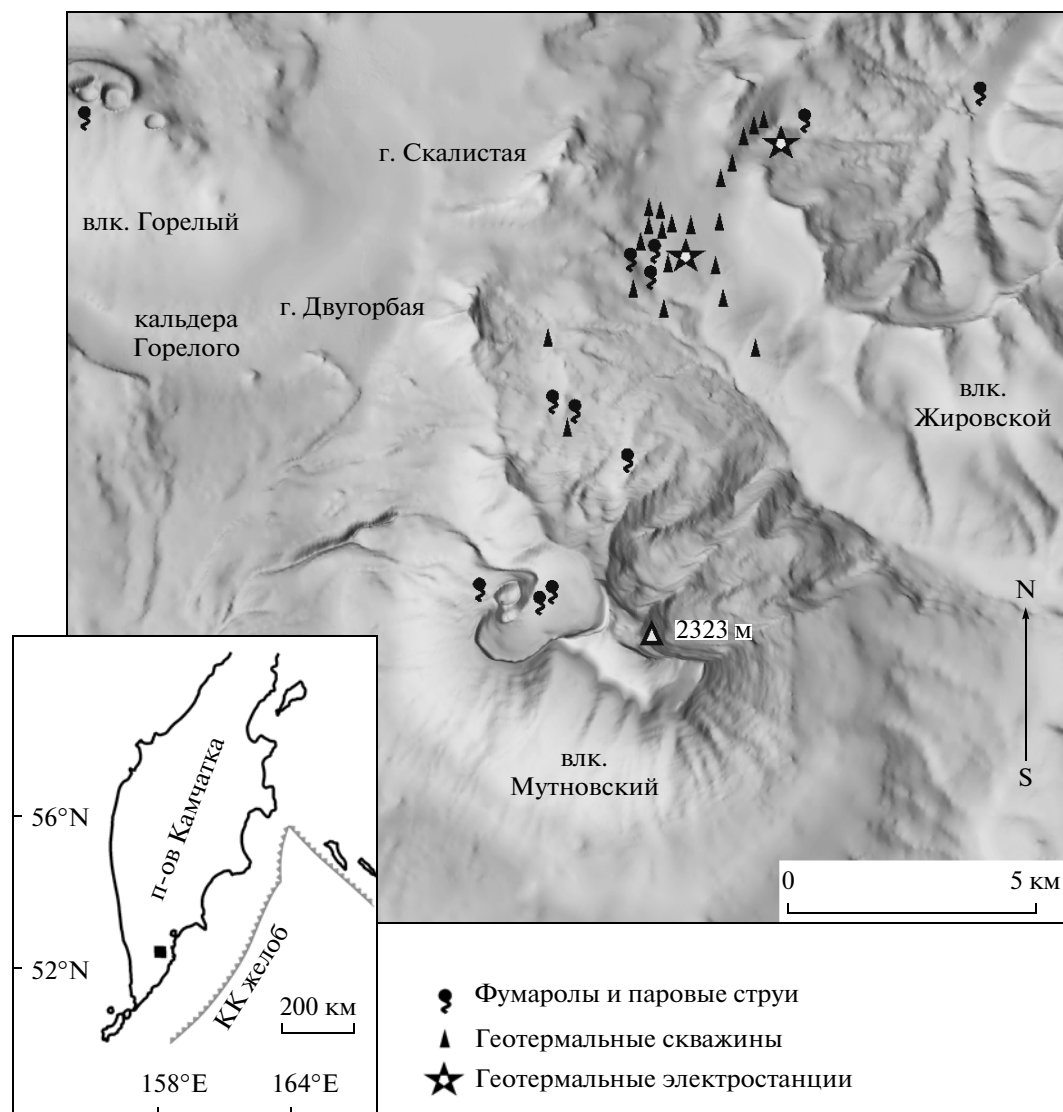


Рис. 1. Цифровая модель рельефа района влк. Мутновский.

[11], а также комбинация перечисленных методов [1, 3, 12].

Мутновский вулкан (Южная Камчатка) демонстрирует интенсивную и стабильную газовую разгрузку на протяжении, как минимум, нескольких десятилетий. На вулкане существуют три фумарольных поля с температурами газов от 98 до 620°C (2006 г). К северу от вулкана имеются выходы паровых струй и расположено Мутновское геотермальное месторождение (рис. 1). В статье представлены оригинальные данные по составу газов вулкана и прилегающих термальных полей, полученные в результате опробования в 2006–2007 годах. Массив данных включает информацию по главным компонентам (H_2O , CO_2 , S, HCl, HF), редким газам (H_2 , CO, CH_4 , N_2 , Ar, He) и изотопным отношениям (H/D , $^3He/^4He$, $^{16}O/^{18}O$). На основе этих данных, с учетом современных пред-

ставлений о процессах, происходящих в зоне субдукции, выполнен расчет вклада основных резервуаров – коры, мантии и атмосферы в формирование флюидов вулкана Мутновский.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАЙОНА

Вулкан принадлежит к северному сегменту Курило-Камчатской вулканической дуги и относится к Восточному (фронтальному) вулканическому поясу Камчатки. Расстояние до тихоокеанского побережья 20 км, до оси глубоководного желоба 200 км. Глубина границы Мохоровичича под вулканом оценивается в 22 км [13]. Глубина зоны Бенъофа по данным сейсмологических исследований равна 90–110 км, что типично для фронтальных поясов островных дуг [14]. Ско-

рость движения Тихоокеанской плиты относительно Камчатки 8–9 см/год [1, 15].

Мутновский вулкан представляет собой короткий вулканический хребет, состоящий из 3-х слившихся стратоконусов М2-М3-М4 (рис. 2). Конус М1 сильно эродирован и не имеет явно выраженных форм в рельефе. Конусы сформировались в четыре последовательные стадии активности в позднем плейстоцене – голоцене. На протяжении трех первых стадий продукты извержений эволюционировали от базальтов до риодацитов. Последний цикл пока не завершен [16]. Все последние извержения вулкана были фреатическими взрывами, но во время извержения 1848 г. зафиксирован умеренный вынос ювенильного материала [17].

Абсолютная высота вулкана 2323 м, относительная около 1400 м. Два крупных кратера – Северо-восточный $1.5 \times 2 \text{ км}^2$ и Юго-западный $1.3 \times 1.3 \text{ км}^2$ расположены к западу от главной вершины вулкана и частично перекрывают друг друга (рис. 2). Большую часть обоих кратеров занимает ледник, но в нижней части Северо-восточного кратера располагаются два фумарольных поля с умеренными эмиссиями и температурами 98–280°C. Активный молодой кратер Активная воронка ($0.35 \times 0.45 \text{ км}^2$) с наиболее мощными фумаролами находится на кромке Юго-западного кратера. Породы северной и центральной частей вулкана испытали интенсивные гидротермальные изменения.

Основание вулкана интерпретируется как комплекс верхнемеловых и плиоценовых вулканогенно-осадочных пород, с доминированием вулканогенного компонента пестрого состава от базальтов до риолитов. Все эти породы частично метаморфизованы вплоть до зеленосланцевой фации и подвергнуты гидротермальным изменениям, главным образом, пропилитизации. Непосредственно к востоку от Мутновского располагается гранодиоритовая интрузия Ахомтен размером $15 \times 15 \text{ км}^2$ миоценового возраста [18].

К северу и северо-востоку от Мутновского располагаются потухшие стратовулканы Скалистый и Двугорбый и сильно эродированный Жировской палеовулкан (рис. 1). Эти вулканы вместе с Мутновским окружают плато, в пределах которого расположено Мутновское геотермальное месторождение и термальные поля с выходами низкотемпературных (98–120°C) паровых струй. 16 продуктивных скважин месторождения (2007 г.) питают две геотермальные электростанции суммарной мощностью 60 МВт.

Ближайший активный вулкан Горелый находится в 15 км северо-западнее Мутновского. Продукты современных извержений Горелого – базальты и андезито-базальты. Однако вулкан расположен в центре кальдеры $9 \times 13 \text{ км}^2$,

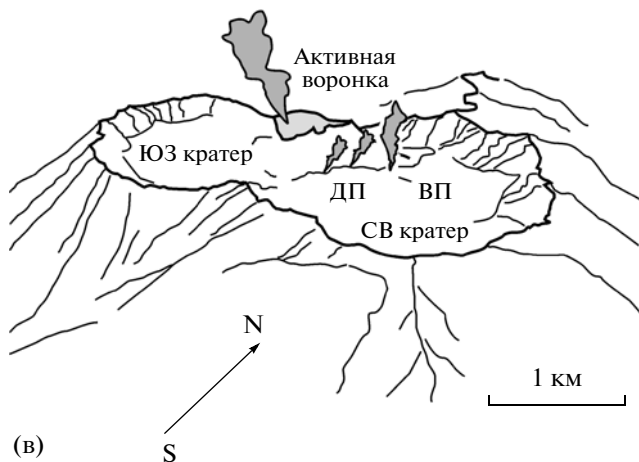
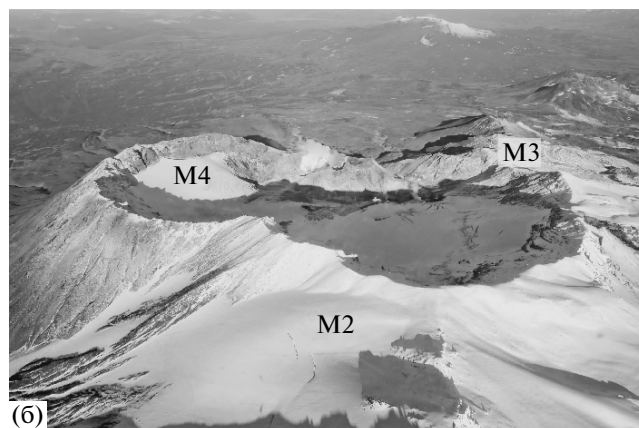
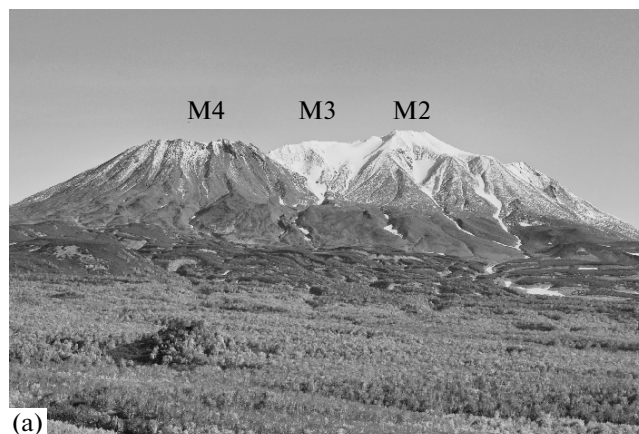


Рис. 2. (а) Вулкан Мутновский, вид с юга. Вулканический хребет состоит из нескольких слившихся конусов. (б) Вид с востока. Конуса М3 и М4 имеют вершинные кратеры значительных размеров. (в) Схема вулкана с расположением фумарольных полей. Площадь плюмов приблизительно соответствует интенсивностям эмиссии. Фото М. Зеленского.

образовавшейся в результате крупного извержения дацитовых игнимбритов [18]. На основании детального исследования геохимии лав вулкана Мутновский, Дагген с соавторами [19] показал,

что магма под Мутновским генерируется в результате частичного плавления мантии под влиянием восходящего потока водного флюида, который отделяется при дегидратации минералов слэба.

ПРЕДЫДУЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА ВУЛКАНА

Мутновский вулкан относится к наиболее изученным вулканам Камчатки. Вскоре после извержения 1961 г. было опубликовано несколько статей по тепловой мощности фумарол и составу газов [20–22]. В работе Серафимовой [21] представлена детальная карта фумарольных полей с температурами и скоростями газов, а также анализы наиболее горячих фумарол. Поляк и др. [23] и Муравьев и др. [24] оценивали тепловую мощность вулкана. Таран и др. [25, 26] изучали составы гидротермальных флюидов из природных термопроявлений и скважин. Таран с соавторами [27] впервые разработали концептуальную геохимическую модель Мутновского вулкана, однако фумаролы Активной воронки практически не были опробованы. Минералогия низкотемпературных фумарольных инкрустаций описана в работе Серафимовой [22]. Составы газов высокотемпературных фумарол Активной воронки, в том числе концентрации металлов, приведены в работе Зеленского и Бортниковой [28].

ОТБОР ПРОБ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Газы отбирали в ампулы Гиггенбаха емкостью 100–250 мл с тefлоновым краном, заполненные 50 мл 4N р-ра КОН и вакуумированные [29]. В каждой точке опробования отбирали также 50 мл конденсата, для чего газ прокачивали сквозь два последовательных барботера, охлаждаемых снежно-водяной смесью. Температуру газов измеряли ХА термпарой. Газы из геотермальных скважин отбирали из циклон-сепараторов на устье (давление сепарации паро-водяной смеси 8 бар).

Кроме газовых проб, отбирали пробы метеорных вод — как непосредственно дождя и снега, так и воды локальных водотоков, в том числе вулканического озера. В связи с ограниченным объемом статьи, изотопные составы метеорных вод не представлены в табличном виде, однако использованы в расчетах и отражены на графиках.

В лаборатории часть непоглощаемых газов из ампул Гиггенбаха отделяли для изотопного анализа $^3\text{He}/^4\text{He}$. Остаток анализировали методом газовой хроматографии (ИВиС РАН, Петропавловск-Камчатский). Концентрации N_2 и Ar в пробах были затем скорректированы по кислороду: N_2 (корр.) = N_2 (проба) – $\text{O}_2 \cdot 3.7$; Ar (корр.) = Ar (проба) – $\text{O}_2/23$. Подобная коррекция мо-

жет быть неполной (часть кислорода в пробах реагирует с H_2S и CO), но все же улучшает качество данных.

Жидкую часть пробы окисляли H_2O_2 при нагревании до 80°C , чтобы перевести все формы серы в SO_4^{2-} [29]. Концентрацию CO_2 в жидкой части проб определяли объемным методом, вытесняя CO_2 избытком 50% H_2SO_4 в вакуумной камере при нагревании. Объем CO_2 определяли по изменению давления в камере (ИЭМ РАН, Черноголовка). Содержание SO_4^{2-} , F^- и Cl^- определяли в окисленном щелочном растворе на ионном хроматографе (ГЕОХИ РАН, Москва).

Изотопные отношения D/H ($\delta\text{D} \pm 1\text{‰}$) и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O} \pm 0.1\text{‰}$) в водных растворах конденсатов измерялись методом IRMS (Finnigan DELTA^{plus}). При измерениях изотопного состава кислорода применялся метод изотопного уравновешивания с CO_2 при 25°C , пересчет проводился с использованием $\alpha(\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}) = 1.0412$. Изотопный состав водорода изучался методом восстановления воды (1 μl) на металлическом хrome при 800°C . Все данные приведены относительно SMOW, контроль линейности и правильности получаемых данных проводился по образцам сравнения IAEA OH-1, OH-2, OH-3 и OH-4 (ИГЕМ РАН, Москва). Часть результатов получена методами CF-IRMS (ГИН РАН, Москва, Instituto de Geofisica UNAM, Mexico).

$^3\text{He}/^4\text{He}$ анализировали на изотопном газовом статическом масс-спектрометре VG Isotopes VG-5400TFT, модифицированном для одновременного измерения ионов ^3He и ^4He с целью уменьшения ошибки измерения изотопного отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в газах, богатых ^3He . Коррекция на возможную контаминацию воздухом проведена по отношению $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Palermo).

Везде в тексте и таблицах концентрации компонентов даны в объемных (мольных) отношениях (% , mmol/mol), если не указано иначе.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОПРОЯВЛЕНИЙ РАЙОНА

В состав фумарольных газов, как правило, входят три основных компонента: “первичный” магматический компонент, отделяющийся непосредственно от магмы; “вторичный” гидротермальный компонент, отделяющийся преимущественно двухфазной гидротермальной системы [30], а также метеорный пар. В магматическом компоненте $f\text{O}_2$ и формы существования элементов с переменной валентностью ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$, NH_3/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$) определяются внутренним газовым буфером $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{S}$. Магматические газы

Таблица 1. Термопроявления района и их характеристики

Параметры	Активная воронка	Донное поле	Верхнее поле	Паровые струи	Геотермальный флюид
Локализация	Кратер “Активная воронка”	СВ кратер	СВ кратер	5–10 км к северу от вулкана	6–8 км к северу от вулкана
Разгрузка, кг/с	80*	5**	15**	10–20 (оценка)	560
T, °C***	200–620	98–265	98–280	98	160–170 (на устье скважин)
Сумма газовых компонентов без воды, %	1.9–4.2	0.48–1.5	0.24–0.67	0.03–0.3	0.002–0.15
SO ₂ /H ₂ S	5 ± 3	0.2–2.0	0.2 ± 0.1	~ 0	~ 0
R/Ra****	5.29–5.99	7.59–7.67	6.59–6.98	4.11–6.66	3.99–5.89
CH ₄ , ppm	0.05–0.73	0.9–2.9	12–24	3–15	0.3–3

* По измерениям эмиссии SO₂ [31] с учетом средневзвешенной концентрации 3.5% мас. SO₂.

** Определено путем сравнения видимой площади фумарольных плюмов на фотографиях [32].

*** 2006 г.

**** Отношением R/Ra принято выражать изотопный состав гелия, где R = ³He/⁴He в образце и Ra = ³He/⁴He = 1.39 × 10⁻⁶ в атмосфере.

неравновесны с породами. Гидротермальные газы образуются в результате эволюции метеорных вод ASW¹ с той или иной примесью магматического компонента и обогащены H₂S, CH₄ и NH₃. Фугитивность кислорода fO₂ в гидротермальном компоненте контролируется равновесием с породами, что близко к НМ буферу (Fe₂O₃/Fe₃O₄). 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.

В статье рассматриваются только термопроявления с температурой выше кипения воды на данной высоте, т.е. газовые выходы. Основные параметры термопроявлений приведены в табл. 1, химический и изотопный состав газов приведен в табл. 2. Три фумарольных поля находятся внутри вулкана (рис. 1, 2). Многочисленные термальные площадки на внешних склонах вулкана можно объединить термином “паровые струи”. Мутновское геотермальное месторождение представляет собой самостоятельное термопроявление.

Активная воронка – это небольшой, но самый активный кратер вулкана с крутыми стенками высотой до 200 м и плоским дном. Фумаролы кратера наиболее мощные (до 80% общей эмиссии на вулкане), самые горячие (620°C в 2006 г.) и содержат наивысшие концентрации магматических компонентов для всего района.

Донное поле расположено в самой нижней части Северо-восточного кратера на дне бывшего озера, за что и получило свое название. Газы разбавлены метеорным паром в 3–4 раза по сравнению с Активной воронкой, но имеют более высокие отношения HCl/S.

Верхнее поле расположено выше Донного поля под ледником. Хотя расстояние между полями всего 200 м, газы Верхнего поля имеют совершенно другой состав. Это практически чистые гидротермальные газы (SO₂/H₂S = 0.2) с высокими концентрациями метана и температурами до 280°C.

Несколько *термальных площадок* с кипящими котлами, паровыми струями и горячими источниками расположены на северных склонах вулкана и далее к северу. Все газовые выходы имеют температуру, близкую к точке кипения, крайне низкие концентрации хлоридов, но содержат заметное количество CO₂, H₂S и CH₄.

Геотермальный флюид из продуктивных скважин Мутновского месторождения содержит CO₂, H₂S и другие газы неатмосферного происхождения в количестве ~0.01–0.05%, что на порядок ниже, чем в ближайших природных выходах. Температура на устье скважин 165 ± 5°C определяется технологическими параметрами сепарации пара.

Для обозначения термопроявлений использованы следующие сокращения: Активная воронка – АВ, Донное поле – ДП, Верхнее поле – ВП, термальные площадки с паровыми струями – ПС, геотермальный флюид – ГФ.

Тройная диаграмма N₂ – Ar – CH₄ (рис. 3) разделяет фумарольные газы на преимущественно магматические, гидротермальные и метеорные.

¹ ASW – Air Saturated Water, метеорная вода, насыщенная воздухом. В расчетах мы использовали состав воды, находящейся в равновесии с воздухом при 5°C.

Таблица 2. Составы фумарольных и геотермальных газов вулкана Мутновский*

Проба	T, °C	$\delta^{18}\text{O}$		R/Ra	mmol/mol										
		$\delta^{18}\text{O}$	δD		CO_2	S	HF	HCl	H_2O	He	H_2	Ar	N_2	O_2	CH_4
Активная воронка															
1-1	425	-2.1	-49.5	-	20.4	13.6	0.87	2.4	962.2	0.00014	0.13	0.00045	0.36	0.0033	0.00015
1-4	380	-0.7	-58.4	-	6.1	22.8	0.34	1.8	968.7	6.6E-05	0.03	0.00036	0.15	0.0025	2.3E-05
1-5	543	-1.4	-53.5	5.29	23.7	12.1	0.31	2.4	960.3	0.00015	0.72	0.00059	0.48	0.0152	0.00048
1-6	594	-1.1	-54.5	5.52	26.0	13.2	0.36	2.5	956.8	0.00016	0.78	0.00056	0.46	0.0037	0.00034
1-7	590	+0.5	-45.3	-	24.6	12.7	1.1	2.3	958.2	0.00016	0.66	0.00080	0.42	0.0139	0.00022
1-8	580	-1.0	-46.5	-	19.7	14.1	0.74	2.5	967.1	0.00018	0.53	0.00034	0.35	0.0021	7.1E-05
1-10	315	-0.65	-55.2	6.58	11.3	20.2	0.22	2.0	966.1	8.7E-05	0.011	0.00042	0.19	0.0053	5.3E-05
1-11	543	+1.3	-42.7	5.57	16.1	17.6	0.99	2.7	965.9	0.00012	0.31	0.00092	0.27	0.013	6.6E-05
1-12	357	-2.5	-58.9	-	12.6	14.1	0.31	2.1	970.6	8.2E-05	0.030	0.00035	0.24	0.0036	0.00015
1-13	400	-4.2	-72.6	5.99	23.6	8.1	0.24	1.3	966.3	0.00014	0.056	0.0013	0.34	0.0029	0.00068
2-7	205	-4.3	-79.0	-	2.8	15.2	0.092	0.78	980.9	4.9E-05	0.006	0.00027	0.082	0.0031	0.00049
1-14	543	+1.5	-41.1	-	16.6	17.6	0.94	2.8	961.4	0.00012	0.35	0.00087	0.29	0.0135	6.7E-05
2-12	280	-0.4	-57.4	-	1.8	24.5	0.26	1.7	971.7	2.8E-05	0.0056	0.00023	0.039	0.0027	0.00021
2-13	380	-5.9	-73.4	-	21.1	10.3	0.31	2.3	965.6	0.00013	0.039	0.00048	0.37	0.0076	0.00086
Донное поле															
1-9	111	-8.8	-97.6	-	2.8	2.9	0.011	0.45	993.7	9.3E-06	0.0030	0.00020	0.051	0.0016	0.0028
2-4	137	-5.2	-82.2	7.59	3.1	3.8	<по	1.2	991.9	2.3E-05	0.0020	0.00022	0.066	0.0008	0.0018
2-5	263	-4.7	-86.4	7.67	2.6	3.7	0.067	1.9	991.7	2.6E-05	0.0087	7.3E-05	0.054	0.0024	0.0030
3-2	120	-4.9	-77.4	-	5.7	6.7	0.013	2.6	984.8	5.2E-05	0.0052	0.00021	0.086	0.0022	0.0031
3-6	98	-6.8	-86.7	-	5.3	2.1	<по	0.03	992.5	4.9E-05	0.0044	0.00019	0.087	0.0011	0.0032
3-7	186	-5.0	-76.3	-	1.7	2.9	0.013	1.2	994.1	4.8E-05	0.0057	0.00032	0.085	0.0041	0.0033
3-12	98	-5.4	-82.1	-	3.1	1.6	<по	0.03	995.2	4.6E-05	0.0053	0.00021	0.075	0.0016	0.0026
3-13	105	-5.2	-76.6	-	2.1	3.3	<по	0.91	993.7	5.2E-05	0.0020	0.00016	0.083	0.0008	0.0019
Верхнее поле															
2-8	138	-9.5	-102.8	-	5.8	0.71	<по	0.13	993.2	6.4E-06	0.0011	0.00026	0.040	0.0017	0.015
2-10	98	-11.2	-107.4	-	1.6	0.48	<по	0.22	997.6	7.0E-06	0.0013	0.00025	0.055	0.0015	0.020
2-11	186	-11.4	-103.5	-	2.4	0.85	<по	0.01	996.7	8.3E-06	0.0014	0.00032	0.052	0.0016	0.020
3-1	149	-10.9	-106.9	-	1.6	0.81	<по	0.06	997.4	1.4E-05	0.0041	0.00018	0.037	0.0011	0.022
3-4	212	-11.6	-104.1	-	5.0	0.88	<по	0.07	993.9	2.0E-05	0.0032	0.00016	0.040	0.0004	0.024

Табл. 2. Продолжение

Проба	T, °C	δ ¹⁸ O		R/Ra	CO ₂	S	HF	HCl	H ₂ O	He	H ₂	Ar	N ₂	O ₂	CH ₄
		‰													
3-5	285	-11.6	-104.8	6.98	1.7	0.79	<по	0.09	997.4	9.7E-06	0.0072	0.00023	0.041	0.001	0.023
3-8	148	-11.7	-106.6	—	2.3	0.87	<по	0.12	996.6	1.1E-05	0.0012	0.00030	0.050	0.0036	0.025
3-9	231	-11.6	-107.8	—	2.1	0.82	<по	0.08	996.9	1.3E-05	0.0050	0.00020	0.041	0.0012	0.027
3-10	248	-11.2	-106.5	6.59	3.9	0.80	<по	0.08	995.2	1.0E-05	0.0071	0.00024	0.043	0.001	0.020
3-11	172	-11.8	-107.0	—	2.4	0.77	<по	0.07	996.7	1.2E-05	0.0045	0.00018	0.039	0.001	0.022
<i>Паровые струи</i>															
6-1	96	-16.6	-108.2	4.11	0.29	0.93	<по	0.006	999.1	7.1E-06	0.44	0.0017	0.109	0.0017	0.016
6-12	96	-15.4	-106.8	6.06	1.7	0.44	<по	0.003	998.0	9.8E-06	0.14	0.0013	0.073	0.0013	0.0035
6-7	96	—	—	—	—	—	<по	0.003	999.6	<по	0.28	0.0019	0.10	0.0019	0.011
6-10	96	-14.5	-102.4	6.66	0.89	0.097	<по	0.016	999.0	1.9E-06	0.043	0.00023	0.016	0.0004	0.0039
6-11	96	—	—	—	1.76	<по	<по	0.002	998.0	<по	0.16	0.00035	0.024	0.0001	0.014
<i>Геотермальный флюид**</i>															
1-049	163	—	—	—	0.13	0.013	—	<по	999.9	3.0E-07	0.0042	0.00067	0.049	0.0030	0.0011
1-ГК-1	166	—	—	—	0.12	0.024	—	<по	999.9	1.3E-07	0.0150	0.00019	0.010	0.0019	0.0006
1-037	175	—	—	—	0.26	0.037	—	<по	999.7	4.8E-07	0.0060	0.00040	0.025	0.0052	0.0033
2-049	175	—	—	—	0.11	0.015	—	<по	999.9	3.1E-07	0.0027	0.00036	0.022	0.0037	0.0022
2-ГК-1	167	—	—	—	0.10	0.022	—	<по	999.9	9.3E-08	0.0270	0.00037	0.017	0.0063	0.0013
3-049	163	-13.1	-104.2	3.99	0.13	0.011	—	<по	999.9	2.9E-07	0.0041	0.00066	0.050	0.0029	0.0011
3-013	163	-13.4	-104.6	3.51	0.28	0.006	—	<по	999.7	6.5E-07	0.0085	0.00015	0.055	0.0020	0.0006
3-ГК-1	166	-14.1	-107.4	—	0.11	0.034	—	<по	999.8	1.3E-07	0.0140	0.00019	0.010	0.0018	0.0005
3-037	175	-13.2	-102.9	3.97	0.28	0.034	—	<по	999.7	4.7E-07	0.0060	0.00040	0.025	0.0051	0.0033
4-ГК-1	164	-14.0	-105.6	—	0.12	0.030	—	<по	999.8	1.8E-07	0.0150	0.00019	0.011	0.0019	0.0006
4-042	167	-14.1	-109.2	5.89	0.08	0.016	—	<по	999.9	2.1E-07	0.0014	0.00058	0.035	0.0037	0.0001
5-049	163	—	—	—	0.15	0.013	—	<по	998.8	3.1E-07	0.0049	0.00069	0.049	0.0028	0.0013
5-ГК-1	166	—	—	—	0.12	0.029	—	<по	999.9	9.1E-08	0.0100	0.00013	0.007	0.0013	0.0005
6-037	164	—	—	—	0.24	0.035	—	<по	999.7	3.5E-07	0.0055	0.00035	0.020	0.0037	0.0022
6-042	167	—	—	—	0.09	0.015	—	<по	999.9	2.8E-07	0.0035	0.00062	0.044	0.0049	0.0009

* В таблицу не включены данные по метеорным водам.

** Выборочно даны скважины с высокими концентрациями гелия; “—” — не определяли, “<по” — концентрация ниже порога обнаружения.

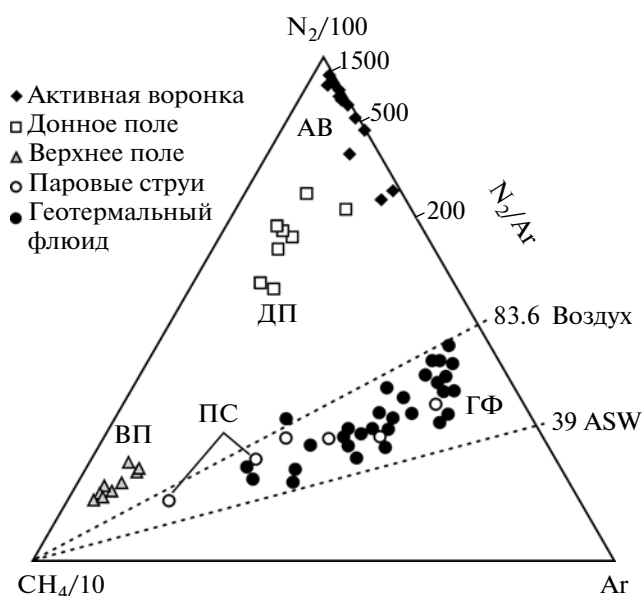


Рис. 3. Классификация термопроявлений района на диаграмме N_2 – Ar – CH_4 . Газы разделяются на магматические, гидротермальные и состоящие из преимущественно метеорного компонента [4].

Считается, что метан образуется в гидротермальных газах вследствие взаимодействия газ – порода, аргон имеет в основном атмосферное происхождение и попадает в газы с метеорной водой [4,

30, 33]. Газы с большой долей магматического флюида в зонах субдукции характеризуются высокими отношениями N_2/Ar . Богатые CH_4 и Ar гидротермальные газы находятся в нижней части диаграммы, причем прослеживается тренд смешения между газами с высоким и низким метаном. Геотермальный флюид и газы паровых струй имеют N_2/Ar от 39 (ASW) до 84 (воздух). В газах Активной воронки отношение N_2/Ar достигает 800–1500, что типично для островодужных вулканов [4]. Распределение главных компонентов CO_2 – S – HCl показано на рис. 4. Преимущественно гидротермальные газы (Верхнее поле, паровые струи и скважины) обогащены CO_2 , газы Донного поля имеют максимальные относительные концентрации HCl . Наиболее высокотемпературные газы Активной воронки имеют соотношение главных компонентов $CO_2 : S : HCl = 10:5:1$, что близко к среднему составу газов вулканов зоны субдукции $CO_2 : S : HCl = 10 : 5 : 2$ [34]. Вместе с тем, даже эти газы разбавлены метеорными водами на 40%² по сравнению со средним островодужным газом. В газах Донного поля соотношение существенно иное: $CO_2 : S : HCl = 10 : 10 : 5$. Дерицит, скорее всего, вызван значительной степенью дегазации магматического тела, питающего это поле. Гидротермальные газы резко обеднены хлоридом вследствие сепарации газов из двухфазной системы.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА ВОДЫ И ОЦЕНКА ДОЛИ МЕТЕОРНОГО И МАГМАТИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТОВ.

На диаграмме $\delta D - \delta^{18}O$ (рис. 5), кроме точек, представляющих пробы исследованных газов, приведены составы атмосферных осадков района. Эти составы формируют локальную линию метеорных вод (ЛЛМВ). Регрессионный анализ по 27 точкам дает уравнение $\delta D = 8.2 \times \delta^{18}O + 16.5$, которое показывает более высокий эксцесс дейтерия, чем в уравнении глобальной линии метеорных вод Крейга ($\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10$). В целом, полученное уравнение ЛЛМВ может быть использовано для дальнейших расчетов. Это подтверждается положением точки воды кратерного озера, появившегося после извержения 2000 г. ($\delta D = -112\text{‰}$ and $\delta^{18}O = -15.7\text{‰}$) непосредственно на ЛЛМВ. Озеро возникло в результате таяния многолетних снежников и ледников. Образец был взят вскоре после образования озера, поэтому испарение с поверхности не могло существенно изменить изотопный состав воды. Следовательно, этот состав можно рассматривать как осредненный состав метеорной воды для кратера вулкана.

² Оценка на основании изотопного состава воды.

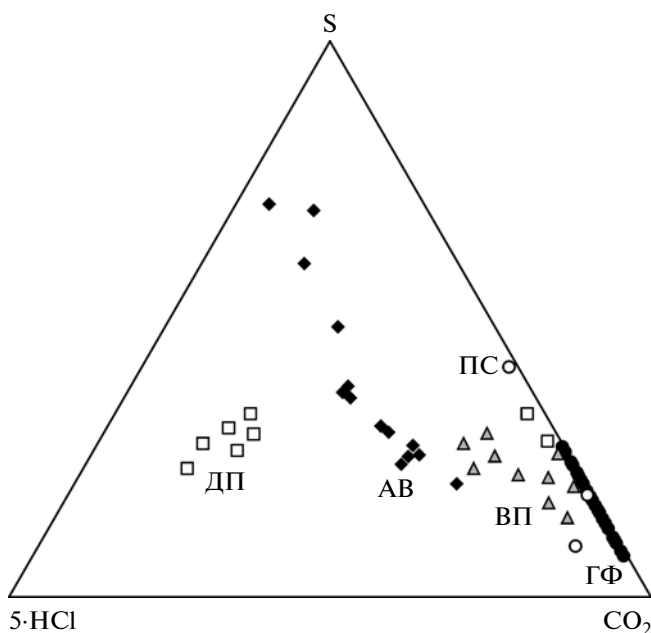


Рис. 4. Тройная диаграмма для термопроявлений района в координатах $CO_2 - S - HCl$. Газы Донного поля имеют в 2–4 раза большее отношение HCl/S и HCl/CO_2 по сравнению с другими фумарольными полями. Обозначения как на рис. 3.

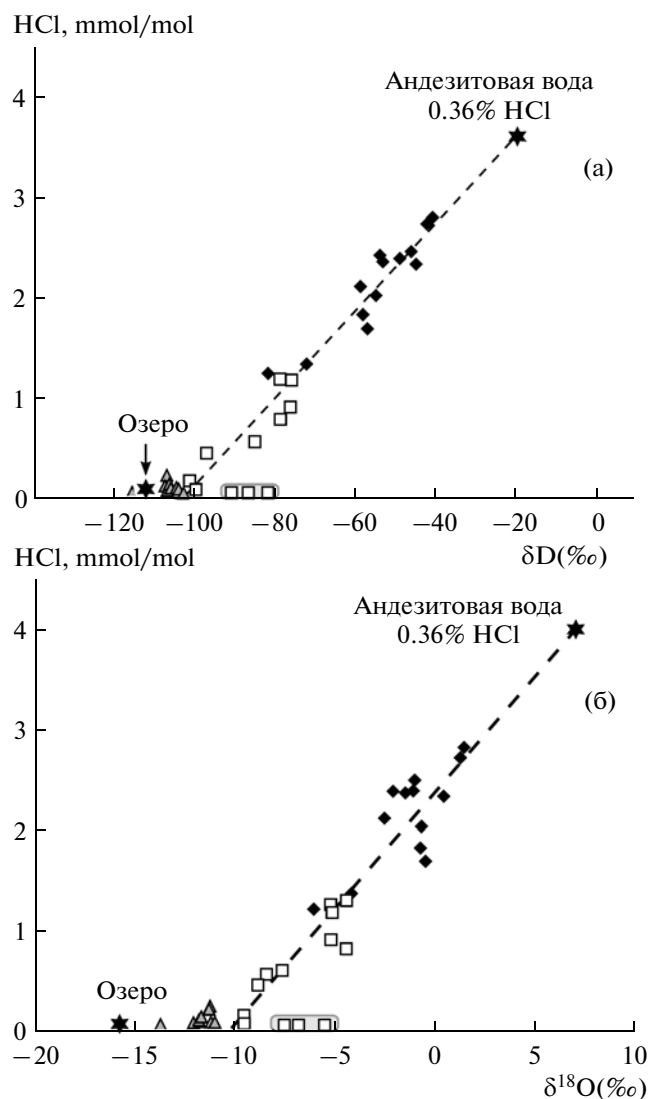


Рис. 6. Корреляционные зависимости в координатах Cl – δD (а) и Cl – δ¹⁸O (б). Экстраполяция на нулевые значения HCl дает состав метеорного компонента δD = –102‰, δ¹⁸O = –10‰.

Изотопные составы газов Донного поля и Активной воронки образуют тренд смешения магматического и метеорного компонентов, типичный для островодужных вулканов [35, 36]. Состав разбавляющего метеорного компонента можно определить по соотношениям HCl – δD и HCl – δ¹⁸O, экстраполируя изотопные параметры на нулевую концентрацию HCl (рис. 6). Полученные величины метеорного компонента δD_{met} = –102 ± 4‰ и δ¹⁸O_{met} = –9.8 ± 0.6‰ показывают наличие значительного изотопно-кислородного сдвига (+4.5‰), вызванного изотопным обменом с породами [37]. Величина δ¹⁸O = +5.9 ± 0.5‰, которая может быть принята за исходный состав воды, равновесной с магмами, должна соответствовать изотопному составу кислорода базальтов Мут-

новского [38] в силу малого коэффициента фракционирования изотопов кислорода при температуре расплава. Экстраполяция тренда смешения до δ¹⁸O = 5.9 ± 0.5‰ дает δD = –19 ± 3‰, что попадает в область так называемой “андезитовой воды” [35, 36]. Фракция магматических газов f_{MAGM} в пробах соответствуют проекциям позиций точек составов на тренд смешения и может быть рассчитана по уравнениям:

$$f_{MAGM} = (\delta^{18}O - \delta^{18}O_{met}) / (\delta^{18}O_{MAGM} - \delta^{18}O_{met}), \quad (1)$$

$$f_{MAGM} = (\delta D - \delta D_{met}) / (\delta D_{MAGM} - \delta D_{met}). \quad (2)$$

Фракция метеорных вод вычисляется из уравнения баланса:

$$f_{ASW} = 1 - f_{MAGM}. \quad (3)$$

В случае идеального смешения двух компонентов расчеты по уравнениям (1) и (2) должны давать одинаковые результаты. На самом деле расхождение достигает 10–15%, как из-за неидеальности отбора и анализа проб, так и в силу участия в смешении дополнительных компонентов неизвестного изотопного состава.

Согласно уравнениям (1)–(3) газы Активной воронки имеют разброс f_{MAGM} ~28–73%, однако наиболее мощная группа высокотемпературных фумарол, составляющая до 70% от общей эмиссии вулкана, укладывается в узкий диапазон составов $61 \pm 3\% f_{MAGM}$. В газах Донного поля f_{MAGM} меняется от 2 до 30%. Причем аналогично, наиболее мощная группа фумарол ДП, составляющая до 70% от общей эмиссии поля, укладывается в узкий диапазон $25 \pm 3\% f_{MAGM}$ (рис. 5).

Изотопные составы гидротермальных газов не образует трендов смешения на диаграмме δD – δ¹⁸O, а группируются в три изолированных кластера, близких к ЛЛМВ. На Верхнем поле разгружается гидротермальный пар с величинами δD = –106 ± 2‰, δ¹⁸O = –11.5 ± 0.5‰, что заметно отличается от метеорного компонента Активной воронки и Донного поля. Для паровых струй на внешних склонах вулкана характерен небольшой (менее 1‰) отрицательный сдвиг по δ¹⁸O относительно ЛЛМВ, что может быть вызвано фракционированием жидкость–пар при 120–140°C с последующей сепарацией пара [25, 26, 39]. Флюид из геотермальных скважин показывает положительный сдвиг 1‰ по δ¹⁸O относительно ЛЛМВ, который может быть вызван процессами обмена вода – порода.

Отсутствие трендов смешения на диаграмме δD – δ¹⁸O для термопроявлений с преобладанием метеорного компонента требует привлечения дополнительных параметров для оценки f_{MAGM} , например содержаний в газах гелия и серы. Если пренебречь разбросом в пределах каждого из термальных полей, то отношение S/He ~const (8×10^4) для

всего района (рис. 7). При этом концентрации серы и гелия варьируют в пределах трех порядков, что соответствует разбавлению глубинного компонента метеорными водами. Линия смешения на рис. 7 проведена между f_{MAGM} и точкой метеорной воды (4.7×10^{-8} mmol/mol He и 1×10^{-5} mmol/mol SO_2). В свою очередь, $He_{MAGM} = 2.6 \times 10^{-4}$ mmol/mol и $S_{MAGM} = 21$ mmol/mol вычислены, исходя из ранее рассчитанной фракции $f_{MAGM} = 61\%$ для газов Активной воронки:

$$f_{MAGM} = (S - S_{met}) / (S_{MAGM} - S_{met}) \approx \approx S / S_{MAGM}, \quad (4)$$

$$f_{MAGM} = (He - He_{met}) / (He_{MAGM} - He_{met}) \approx \approx (He - He_{met}) / (He_{MAGM}). \quad (5)$$

На примере Донного поля можно сравнить расчеты обоими методами, что позволяет оценить точность. Если расчет газов поля по изотопам дает 2–30% f_{MAGM} , то по S/He – 9–25% f_{MAGM} . Полученные значения весьма близки.

ЛОКАЛЬНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ГАЗОВОЙ РАЗГРУЗКИ МУТНОВСКОГО

Три фумарольных поля вулкана имеют три раздельных источника питания, поскольку составы газов этих полей несовместимы между собой. Для каждого поля имеются такие концентрации компонентов или такие отношения между компонентами, которые не могут быть получены из газов двух других полей путем смешения или разбавления. Гидротермальные газы Верхнего поля отличаются по изотопному составу воды от метеорного компонента соседнего Донного поля (рис. 5), а по метану превосходят соседние поля на порядок (рис. 3). Газы Активной воронки имеют наивысшие концентрации CO_2 , S, N_2 и He, и отношение N_2/Ar . На Донном поле максимальное отношение HCl/S (рис. 4), максимальные гелиевые отношения He/CO_2 и He/N_2 (рис. 8a), и максимальное отношение $^3He/^4He$, выраженное через R/Ra (рис. 8б).

Преобладание в газах HCl является индикатором поздних стадий дегазации [40, 41]. Отношение для большинства фумарол Донного поля $HCl/S = 0.4–0.5$, что в 2–4 раза превышает значения для Активной воронки (из рассмотрения исключен ряд образцов с аномально низкими концентрациями HCl вследствие вымывания подземными водами). С увеличением степени дегазации магмы также могут возрасти относительные концентрации гелия. Растворимость гелия в расплаве выше, чем растворимость CO_2 , N_2 и Ar , поэтому пик дегазации наступает позднее. Например, Nuccio and Paonita [42] показали, что

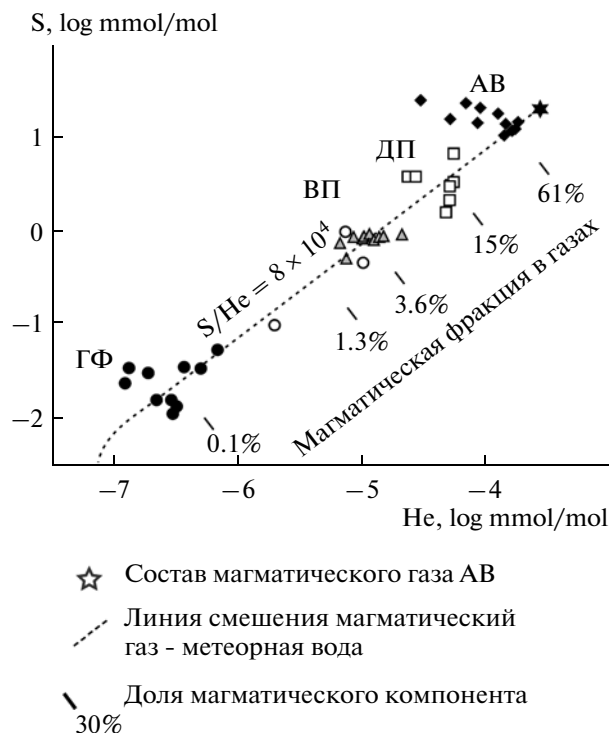


Рис. 7. Отношение S/He для термопроявлений вулкана Мутновский. Фракция $f_{MAGM} = 61\%$ для Активной воронки определена по изотопным составам водорода и кислорода воды. Обозначения как на рис. 4.

на поздних стадиях дегазации от расплава отделяются газы с относительно высоким содержанием He, в то время как концентрации CO_2 , N_2 и Ar в газах к этому времени будут прогрессивно снижаться. Действительно, отношения He/N_2 (рис. 8a) и He/CO_2 (график аналогичен) у основной группы фумарол Донного поля в 1.5–2 раза выше, чем в Активной воронке.

Однако высокие содержания гелия могут быть следствием не только фракционной дегазации, но и присутствия более значительной доли мантийного компонента в магме. Признаком мантийного флюида считается легкий изотоп гелия 3He . С повышением общих концентраций гелия R/Ra растет и достигает максимума 7.67 на Донном поле (рис. 8б). Ранее Таран и др. [27] установили для фумарол Донного поля значения $R/Ra \sim 8$. Однако в газах Активной воронки, при максимальных концентрациях 4He , $R/Ra = 5.29–5.57$ (табл. 2). Фракционирования $^3He/^4He$ при отделении от силикатного расплава не установлено, следовательно, отношение R/Ra не меняется в зависимости от стадии дегазации. Высокие значения R/Ra на Донном поле однозначно свидетельствуют о присутствии магмы с повышенной фракцией мантийного компонента.

Дагген с соавторами на основании исследования геохимии лав вулканов Мутновский (front-

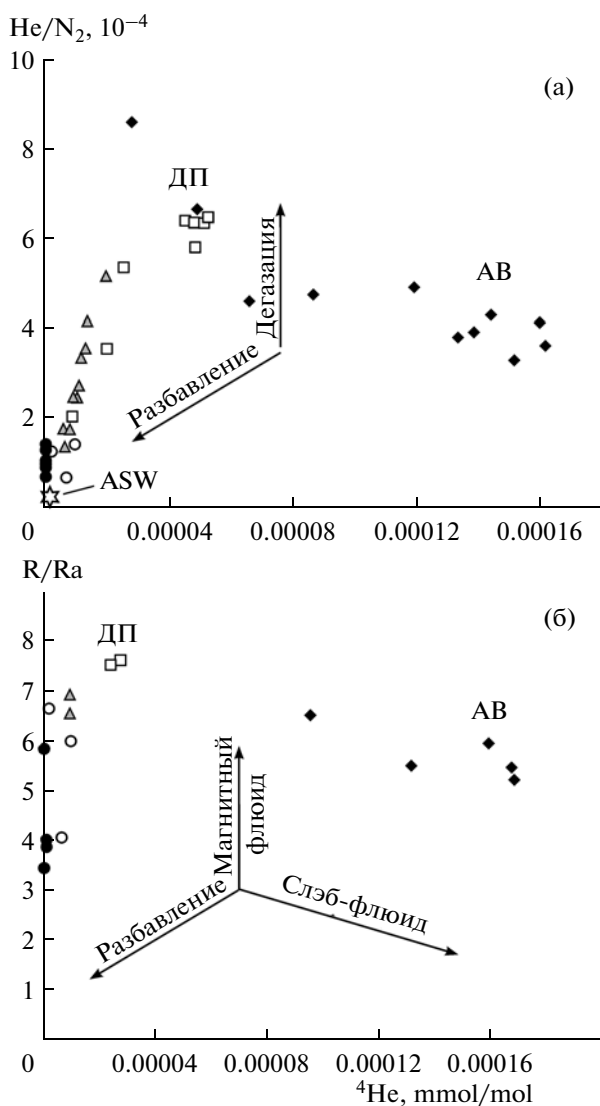


Рис. 8. Поведение отношений He/N_2 и R/Ra с изменением концентрации 4He . (а) Отношение He/N_2 на Донном поле в среднем в 1.5 раза выше, чем во всех остальных фумаролах вулкана. (б) Отношение R/Ra растет с возрастанием концентрации He и достигает максимума на Донном поле (7.7), что наиболее близко к мантийным значениям (8.5). С дальнейшим повышением гелия, значение R/Ra снижается до 5.29 в фумаролах Активной воронки.

arg) и Горелый (back-arg) сделали вывод, что часть базальтовых лав Мутновского могут быть “контаминированы” расплавами с большей долей мантийного компонента, характерными для вулкана Горелый [19]. Магматическое тело³ подобного со-

³ Исследование вулканических газов не способно разделить дегазацию расплава и дегазацию остывающей интрузии под вулканом. Мы используем термин “магматическое тело” для обозначения объема жидкой (магматическая камера) либо горячей, но застывшей магмы (интрузия), находящихся в состоянии дегазации.

става способно обеспечить повышенные отношения R/Ra , He/N_2 и He/CO_2 в газах. Одновременно, высокие отношения HCl/S , He/N_2 , He/CO_2 могут быть интерпретированы как свидетельство более поздней стадии дегазации расплава. Таким образом, возможно, что газы для фумарол Донного поля поставляют самостоятельное магматическое тело II, отличное по составу от магматического тела I под Активной воронкой.

He, N_2 , Ar: КЛЮЧИ К ПРОИСХОЖДЕНИЮ МАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Согласно современным представлениям [1, 2], флюиды зоны субдукции поступают в область генерации магм из четырех главных резервуаров: мантийного клина, измененной океанической коры (АОС = Altered Oceanic Crust), океанических осадков (SED = Sediments) и континентальной коры (CC = Continental Crust).

Данные по составу флюидов мантийного клина практически отсутствуют, и доступным приближением считается использование данных по составам газов MORB (= Mid-Ocean Ridge Basalts). Везде далее под обозначением MORB следует понимать породы мантийного клина.

Породы АОС сформировались в зонах срединно-океанических хребтов. Однако в отличие от MORB, зрелая АОС состоит преимущественно из гидротермально измененных базальтов и габбро мощностью 5–6 км со значительным присутствием водо- и карбонатсодержащих минералов.

Метеорные воды (ASW = Air Saturated Water) фактически являются отдельным (пятым) резервуаром, но в генерации магм прямого участия не принимают и смешиваются с магматическими флюидами вблизи поверхности.

При расчетах принимались во внимание современные представления о поведении летучих компонентов в процессе субдукции, которые могут быть суммированы в виде основных допущений.

“Субдукционный барьер для благородных газов”. Штаудахер и Аллегр на основании сравнения концентраций и изотопного состава благородных газов в верхней мантии, океанической коре, океанических осадках и атмосфере делают вывод, что до 98% благородных газов в процессах в островных дугах не уходят в верхнюю мантию в составе слэба, а возвращается в атмосферу [43]. Авторы не рассматривают азот, хотя он по свойствам близок к благородным газам. Хилтон и соавторы [1] и Бэбют [44] указывают на значительный разброс данных по рециклингу азота для различных островных дуг, но в более поздних работах баланс для азота в зоне субдукции в целом оценивается величиной, близкой к единице [8, 11], в том числе для Курило-Камчатской дуги [3]. В качестве допуще-

ния можно считать, что He, N₂ и Ar из АОС и SED полностью возвращаются в атмосферу с вулканическими газами.

Рециклинг воды. Содержание поровых вод в водонасыщенных терригенно-диатомовых и диатомовых илах SED достигает 40–56% и 66–77% соответственно [45]. Считается, что поровые воды отжимаются на начальных стадиях диагенеза на глубинах субдукции до 5–10 км [2]. Глубже проникает лишь структурно связанная вода (3–4% от массы пород), входящая в состав минералов низких фаций метаморфизма [44, 46, 47]. Поведение структурно связанной воды при погружении слэба контролируется соответствующими равновесиями. Шмидт и Поли на основе экспериментальных данных предполагают, что лишь 18–37% из структурно связанной воды (т.е. в итоге 0.6–1.2% по отношению к общей массе пород) может при дегидратации слэба попасть в зону генерации магм [46].

Преддуговая разгрузка летучих, по-видимому, происходит как результат миграции отжатых поровых вод SED к поверхности. Совместно с поровыми водами должна теряться также часть CO₂ и благородных газов [43, 46]. Имеются ограниченные данные о существовании подводных разгрузок летучих в зонах океанических окраин [43, 48], в том числе в зоне Камчатского шельфа [49]. Однако по суммарной интенсивности известные преддуговые просачивания уступают газовым разгрузкам на вулканах на несколько порядков. Расчет модели сделан без учета возможной преддуговой потери летучих, но, тем не менее, хорошо согласуется с данными по составам и мощностям АОС и SED в районе Камчатки.

Рециклинг CO₂. Значительная доля CO₂ высвобождается из слэба на глубинах до 75 км [50], часть проникает в мантию в виде карбонатов, стабильных при температурах и давлениях верхней мантии [51, 52]. Большинство исследователей считает, что лишь около 40% CO₂ из АОС и SED попадает в зону генерации островодужных магм [1, 2, 11]. Таран для Курило-Камчатской дуги определил баланс CO₂ = 20% [3].

Преимущественно мантийное происхождение ³He. Из-за отсутствия достоверных данных по составу флюидов мантийного клина, мы используем составы MORB. Для большинства образцов MORB установлено R/Ra 8.5 ± 0.79, причем эти значения отличаются равномерностью по всей системе срединно-океанических хребтов Земли [1, 53]. Абсолютные концентрации ³He в океанической коре, океанических осадках и ASW на 4–6 порядков ниже MORB (табл. 3). Богатые гелием сухие газы континентальной коры имеют значения R/Ra < 0.3 и в пересчете на состав водного флюида также дают низкие абсолютные концентрации ³He. Ряд исследователей [54] указывает на высо-

кие отношения ³He/⁴He (вплоть до 30–100 Ra) в самых верхних слоях океанических осадков, что объясняется непрерывным, хотя и малым в абсолютном выражении, поступлением космогенного ³He с межпланетной пылью. Тем не менее, в силу общих низких концентраций и диффузионных потерь гелия с поровыми водами на ранних стадиях диагенеза, влияние космогенного ³He на общий баланс субдукции считается незначительным [1]. В первом приближении можно считать, что >99% ³He в магматическом флюиде имеет мантийное происхождение.

Фракционирование при отделении газов от расплава [1, 41, 42, 55, 56] влияет на соотношение компонентов N₂–Ar–He–CO₂, причем в общем случае степень фракционирования неизвестна. Пары компонентов ³He/⁴He и N₂/Ar обладают минимальным фракционированием (близкой растворимостью в силикатных расплавах), однако к расчетам с использованием отношений He/CO₂ или He/N₂ следует подходить с осторожностью. На настоящем этапе расчетов полностью учесть влияние фракционирования при дегазации не представляется возможным.

ИСХОДНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ РЕЗЕРВУАРАХ

Данные по составам исходных резервуаров немногочисленны и имеют вариации в зависимости от цитируемого источника. Образцы MORB были получены, в основном, драгированием срединно-океанических хребтов. Составы MORB весьма однородны по составу вне зависимости от места отбора в терминах отношений ³He/⁴He, Ar/He, N₂/He и CO₂/He [56–60]. Однако абсолютные концентрации компонентов могут отличаться в зависимости от степени дегазации породы. Образцы АОС и SED получены из кернов скважин, пробуренных по программам ODP/DSDP, а также непосредственным отбором неконсолидированных осадков с поверхности морского дна. Данные по изотопам гелия доступны только для SED и верхней части АОС. Фактически единственной работой, в которой приводятся данные по 3-м компонентам (³He, ⁴He, и Ar), пригодные для расчетов смешения, является статья Штаудахера и Аллегра [43]. Согласно этой работе, практически весь ³He и большая часть ⁴He (в том числе радиогенный ⁴He) вымыты из базальтов и габбро АОС в результате диффузии в процессе гидротермально-метасоматических изменений. В расчетах значения ³He/⁴He для верхних горизонтов АОС были экстраполированы на весь слой океанической коры. Концентрации N₂ для АОС и SED взяты из [44] и [61].

Таблица 3. Концентрации компонентов в геохимических резервуарах, mmol/mol

Резервуар	R/Ra*		He		N ₂		Ar	
	mean	σ	mean	σ	mean	σ	mean	σ
MORB	8.5	0.79	0.011	0.003	0.57	0.17	0.0056	0.02
AOC	0.15	0.18	3.1E-5	2.9E-5	0.068	0.023	4.4E-5	2.1E-5
SED	0.12	0.15	3.2E-5	1.2E-5	7.5	5.2	4.1E-4	2.7E-4
CC1	0.19	0.025	0.0052	0.0018	0.17	0.035	5.9E-4	2.0E-4
CC2a	0.22	н.д.	0.0044	1.4E-4	0.52	0.027	9.4E-4	1.4E-4
CC2b	0.22	н.д.	0.0012	0.001	0.61	0.49	5.7E-4	5.0E-4
CC2c	0.22	н.д.	3.8E-4	1.7E-4	1.5	0.96	9.3E-4	4.4E-4
CC3	0.76	0.5	0.92	2.1	13.4	24.8	0.23	0.38
CC4	0.24	0.13	0.025	0.032	8.5	4.1	0.13	0.084
ASW	1	0.0	1.56E-08	0.0	0.00392	0.0	1.07E-4	0.0

*Концентрация ³He может быть рассчитана по формуле: ${}^3\text{He} = {}^4\text{He}(\text{R/Ra})/745000$.

Наиболее сложная ситуация с газами континентальной коры. Выбор составов для моделирования обусловлен необходимостью одновременного наличия в анализах He, N₂ и Ar для расчета системы SED–AOC–CC. Собственные данные по газам континентальной коры для Камчатки отсутствуют, и лишь немногие из опубликованных данных по другим регионам удовлетворяют данному условию. Характеристики коровых газов CC1 взяты из скважин Hugoton–Panhandle, США, пермско-карбоновые осадочные породы [62]. Лучше других изучены коровые газы, которые отобраны в скважинах сверхглубокого бурения КТВ в Германии, метаморфические породы, ордовик – девон [63, 64]. Для этих скважин имеются данные как по свободным флюидам, так по газам, заключенным в кристаллическую решетку минералов. Свободные флюиды КТВ обозначены в статье аббревиатурой CC2a. Газы, заключенные в минералах КТВ, обозначены как CC2b (глубины 3–7 км) и CC2c (глубины 0–3 км). Газы CC1 и CC2 содержат в качестве основных компонентов метан и азот. Углекисло-азотные газы CC3 установлены в скважинах провинций Colorado Plateau и Rocky Mountain, США [65]. Провинции сложены осадочными и интрузивными породами от докембрия до мезозоя, частично метаморфизованными. Газы CC4 молодой континентальной коры (кайнозойские гранитоиды, перекрытые четвертичными осадочными породами) отобраны из скважин геотермального поля Yangbajing в Тибете [66]. Составы газов CC4 характеризуются R/Ra = 0.14–0.45 и по соотношениям N₂–Ar–He находятся на линии смещения газов CC1–CC2 и ASW.

В координатах log(He/Ar) vs log(N₂/He) составы CC1–CC2a–CC2b–CC2c–AOC образуют единый тренд, причем составы CC2c и AOC прак-

тически неотличимы друг от друга. Последнее легко объяснить, если учесть, что газы CC2c относятся к газам, заключенным в минералах пород верхних 3 км разреза континентальной коры; а газы AOC относятся к газам, заключенным в минералах пород верхних сотен метров разреза океанической коры. Бах с соавторами предполагает, что снижение He в минералах КТВ с одновременным обогащением свободных флюидов происходит в результате диффузии He к поверхности [63]. Аналогичные процессы идут и в океанической коре [43]. По-видимому, сходство процессов (генерация радиогенных Ar и He и адвекция/диффузия газов к поверхности) приводит к сходным газовым составам, несмотря на различия в составе пород и тектонических позиций.

В связи с разнообразием коровых газов возникает вопрос, какой именно из составов газов континентальной коры следует использовать для вычислений. По-видимому, для корректного решения данного вопроса необходимо привлекать дополнительные геохимические и геологические данные, что выходит за рамки данной статьи. Мы выполнили расчеты для нескольких составов, что нашло отражение в результатах. В любом случае, доля газов континентальной коры в коровом флюиде не превышает 6–7%.

В табл. 3 даны концентрации ³He (R/Ra), He, N₂, Ar в флюидах геохимических резервуаров в зоне генерации магм островодужных вулканов. Подчеркнем, что в таблице приведены данные как для твердых пород (MORB, AOC, SED, CC2b, CC2c), так и для свободных флюидов (ASW, CC1, CC2a, CC3). Для твердых пород мы брали отношение концентраций соответствующих компонентов в породе к общему содержанию всех летучих компонентов в породе, включая H₂O и CO₂, но исключая серу и галогены. Для пород КТВ (ам-

фиболиты и парагнейсы) прямые данные по содержанию воды отсутствуют. Концентрацию воды мы оценивали, исходя из опубликованного минерального состава пород и средних концентраций воды в соответствующих минералах, а также по содержанию воды в аналогичных породах. В расчетах было принято значение 1%.

РАСЧЕТ СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

В основу расчетов положено сравнение концентраций He, Ar, N₂ и изотопных отношений H/D, ³He/⁴He и ¹⁶O/¹⁸O в вулканических газах и в исходных геохимических резервуарах MORB, АОС, SED, СС, ASW. Расчет смешения из пяти резервуаров требует решения системы из 4-х независимых линейных уравнений смешения + уравнение баланса масс. Последовательное решение ряда частных систем упрощает расчет.

Метеорные воды и магматические газы. Фракции f_{MAGM} и f_{ASW} были рассчитаны ранее в координатах $\delta D - \delta^{18}O$ и $\log(S) - \log(He)$, формулы 1–5, рис. 5 и 7. Фракция f_{MAGM} принимает значения от 73% в газах Активной воронки до 0.07% в геотермальных скважинах, f_{ASW} соответственно от 27% до 99.93% (табл. 4а).

Расчет мантийной, не-мантийной и коровой фракций. Сумма всех фракций в газе равна единице:

$$f_{ASW} + f_{MORB} + f_{АОС} + f_{SED} + f_{CC} = 1. \quad (6)$$

Считая, что f_{CRUST} практически не содержит ³He, долю мантийной и коровой фракций можно вычислить, исходя из простых соотношений:

$$f_{MORB} = ({}^3He_{gas} - {}^3He_{ASW}) / {}^3He_{MORB}, \quad (7)$$

$$f_{CRUST} = f_{АОС} + f_{SED} + f_{CC} = 1 - f_{MORB} - f_{ASW}. \quad (8)$$

Каждый компонент коровой и не-мантийной фракций может быть вычислен и другим путем, исходя из гелиевых отношений $X^i / {}^3He$ (отношение концентрации компонента X^i к концентрации ³He в мантийном флюиде), $X^i = ({}^4He, Ar, N_2)$:

$$X^i_{(CRUST)} = [X^i_{(Gas)} - X^i_{(ASW)} \cdot f_{ASW} - {}^3He_{(Gas)} \cdot X^i / {}^3He]; \quad (9)$$

$$X^i_{(1-MORB)} = [X^i_{(Gas)} - {}^3He_{(Gas)} \cdot X^i / {}^3He]. \quad (10)$$

Нами были приняты следующие отношения: ${}^4He / {}^3He = 85000$; $N_2 / {}^3He = 2.1 \times 10^6$; $Ar / {}^3He = 42000$.

На диаграмме в координатах R/Ra – $\log(He/N_2)$, рис. 9, показаны линии смешения мантийных и не-мантийных фракций f_{MORB} и $f_{(1-MORB)}$ для газов всех пяти термальных полей. В свою очередь, каждая не-мантийная фракция со-

стоит из комбинации коровых газов и ASW. В использованных координатах на рис. 9 коровые фракции не разделяются, так как находятся близко друг от друга и практически на одной линии. Доля f_{MORB} в газах очень мала и составляет от 0.9–1.1% для Активной воронки до 0.003% в геотермальном флюиде. Если рассматривать только магматические газы f_{MAGM} , без учета разбавления метеорными водами, то фракция f_{MORB} относительно выше в газах Донного поля и достигает 2.1% против 1.5–1.8% для Активной воронки. Столь существенная разница свидетельствует в пользу гипотезы о питании Донного поля от самостоятельного магматического тела.

Коровые фракции. Система He–N₂–Ar позволяет удовлетворительно разделить фракции АОС, SED и СС. К сожалению, высокая неопределенность данных по N₂ и Ar из-за разбавления атмосферными азотом и аргоном, привнесенными с метеорными водами, препятствуют уверенному разделению газов на фракции для всех фумарольных полей, кроме Активной воронки. Обозначим мольные доли He, N₂, Ar в исходных составах АОС, SED, и СС как $h_k, n_k, a_k, k = 1, 2, 3$; а в смеси CRUST соответственно H, N, A. Фракции АОС, SED, и СС в составе CRUST будут f_1, f_2, f_3 . Тогда для определения этих фракций имеем четыре уравнения с тремя неизвестными:

$$\begin{aligned} f_1 h_1 + f_2 h_2 + f_3 h_3 &= H; \\ f_1 n_1 + f_2 n_2 + f_3 n_3 &= N; \\ f_1 a_1 + f_2 a_2 + f_3 a_3 &= A; \\ f_1 + f_2 + f_3 &= 1. \end{aligned} \quad (11)$$

Система (11) является переопределенной и несовместной. Кроме того, ее уравнения существенно неравноправны: в трех уравнениях коэффициенты могут быть малы, в одном все равны 1. Для устранения неравноправности исключаем из последнего уравнения f_3 :

$$f_3 = 1 - f_1 - f_2; \quad (12)$$

и подставляем (12) в первые три уравнения системы (11):

$$\begin{aligned} f_1(h_1 - h_3) + f_2(h_2 - h_3) &= H - h_3; \\ f_1(n_1 - n_3) + f_2(n_2 - n_3) &= N - n_3; \\ f_1(a_1 - a_3) + f_2(a_2 - a_3) &= A - a_3. \end{aligned} \quad (13)$$

Система (13) из трех уравнений с двумя неизвестными также является переопределенной и несовместной, т.е. не имеет точного решения. Для нахождения приближенного решения системы с минимальной нормой невязок (например, методом наименьших квадратов) может быть использован любой математический программный па-

Таблица 4а. Расчетные фракции флюидов в газах Мутновского вулкана (объемные %)

Фракция	Активная воронка		Донное поле		Верхнее поле		Паровые струи		Геотермальный флюид	
	mean	σ	mean	σ	mean	σ	mean	σ	mean	σ
MORB	0.94	0.3	0.45	0.16	0.04	0.02	0.03	0.025	0.003	0.002
CRUST	60	5	25	9	3.8	0.8	1.3	1.2	0.15	0.08
ASW	~39	5	~74.5	9	~96.2	0.8	~98.7	1.2	~99.85	0.08
CRUST/MORB	64	—	48	—	95	—	43	—	50	—

Таблица 4б. Относительные доли АОС, SED и СС в коровой фракции CRUST для Активной воронки, при использовании для расчета различных флюидов континентальной коры: СС1, СС2а, СС2б и СС2с

Фракция	При расчете использовали:							
	СС1		СС2а		СС2б		СС2с	
	mean	σ	mean	σ	mean	σ	mean	σ
АОС	0.96	0.009	0.96	0.009	0.93	0.03	0.91	0.03
SED	0.032	0.008	0.032	0.008	0.03	0.007	0.025	0.01
СС	0.006	0.005	0.008	0.006	0.04	0.03	0.065	0.035

кет. После решения системы (13) относительно фракций f_1 и f_2 , фракция f_3 вычисляется из (12).

Для расчетов мы использовали арифметическое среднее из данных по составам резервуаров. Точность такого решения обсуждается ниже. Подстановка в систему четырех разных составов СС1, СС2а, СС2б, СС2с дает разные расчетные доли АОС, SED и СС во фракции CRUST. Если в расчете использовать свободные флюиды СС1 и СС2а, то их доля в коровом флюиде составит десятки доли %. Однако при использовании в расчете составов СС2б и СС2с (газы в минералах) роль флюидов континентальной коры возрастает соответственно до 3–4% и 6–7% за счет замещения АОС (табл. 4б).

На диаграмме в координатах $\log(\text{He}/\text{Ar})$ – $\log(\text{N}_2/\text{He})$, рис. 10, из составов вулканических газов исключена мантийная составляющая, т.е. для всех проб показаны точки фракции $f_{(1-\text{MORB})}$. Состав CRUST соответствует магматическому газу Активной воронки без мантийной составляющей, т.е. фактически это коровый флюид в чистом виде. Все составы вулканических и гидротермальных газов вулкана располагаются вблизи линии смешения CRUST – ASW. Для газов Донного и Верхнего полей заметен сдвиг в сторону линии ASW-SED, т.е. в них имеется примесь газов осадочных пород, близких к флюидам SED.

Расчет в абсолютных концентрациях дает для состава CRUST соотношение SED/АОС ~1/30, т.е. роль флюидов SED относительно мала. Вместе с тем, измененная океаническая кора АОС по-

ставляет флюид с низкими концентрациями компонентов, а флюид SED является намного более концентрированным в силу высокого содержания органического вещества в осадках. Смешение 30 частей разбавленного флюида АОС и лишь 1 части флюида SED приводит к тому, что ~70% N_2 и 17% CO_2 в слаб-флюиде происходит из осадков SED.

Можно сопоставить расчетные данные с реальной мощностью океанической коры. Состав SED в литературе [43, 44] приводится для консолидированных осадков минимальной степени метаморфизма (3%). Для пересчета на состав водонасыщенных океанических осадков (45–54% H_2O) концентрации всех компонентов необходимо уменьшить с коэффициентом 15–18. Пересчет дает отношение флюидов АОС : SED = (2.0–2.5) : 1, что соответствует слою измененной океанической коры мощностью 6 км, плотностью 2.6 г/см³ с содержанием воды 4%, и слою водонасыщенных осадков мощностью 330–400 м, плотностью 1.35 г/см³ с содержанием воды 50%. Расчетные данные близки к реальному соотношению АОС и SED. По данным сейсмологических исследований и глубоководного бурения [15, 67], мощность осадочного чехла в северо-западной части Тихого океана составляет 500–600 м при мощности измененной океанической коры 5–6 км.

В табл. 4а–4б сведены рассчитанные значения относительных вкладов (фракций) геохимических резервуаров зоны субдукции для газов Мутновского вулкана. В фумаролах Активной воронки можно различить все пять фракций: MORB,

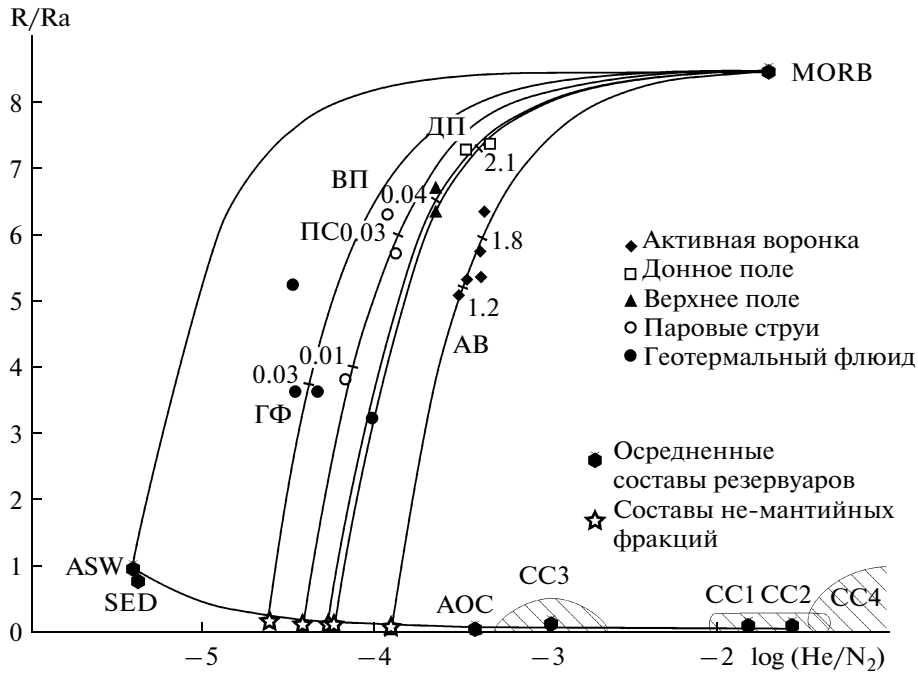


Рис. 9. Диаграмма R/Ra – log(He/N₂). Линии смешения проведены между составом MORB и составами не-мантийных фракций f_(1-MORB) в газах соответствующих термальных полей. Разброс составов исходных резервуаров обозначен полями со штриховкой. Засечки на линиях смешения отражают долю фракции MORB (%).

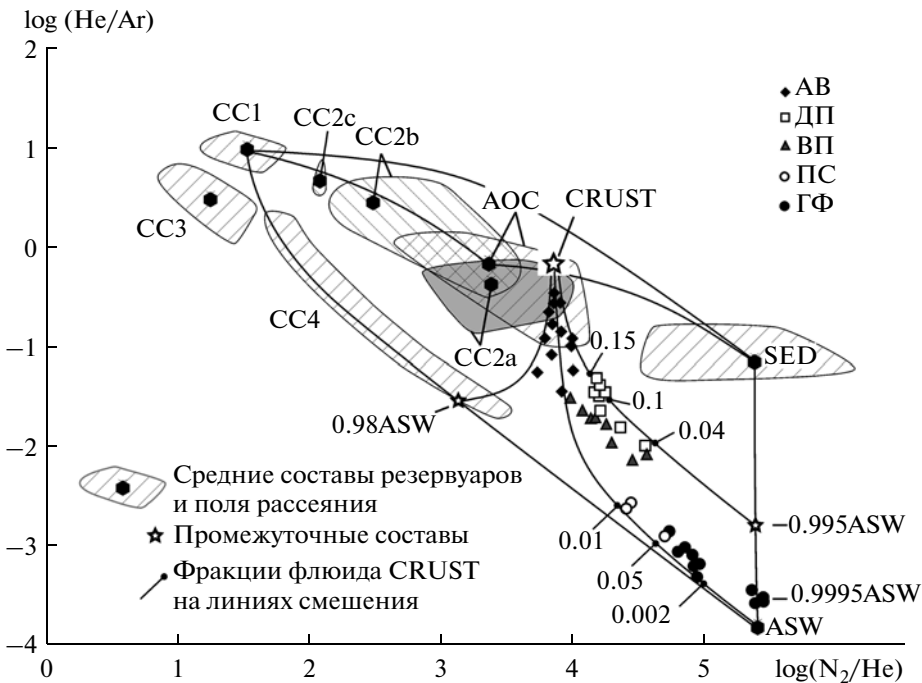


Рис. 10. Диаграмма log(He/Ar) – log(N₂/He). Точки составов даны для не-мантийных фракций вулканических газов f_(1-MORB). Точка CRUST обозначает коровую фракцию в газе Мутновского. В системе He–N₂–Ar составы газов Донного поля соответствуют 0.1–0.15 CRUST, что приблизительно вдвое ниже значений, определенных в системе δD – δ¹⁸O. Несоответствие, по-видимому, вызвано фракционированием магмы с обеднением газов легко летучими компонентами.

АОС, SED, CC, ASW. Остальные газы уверенно разделяются только на три фракции: MORB, ASW и объединенную фракцию CRUST, включающую флюиды океанической и континентальной коры.

ТОЧНОСТЬ РАСЧЕТОВ

Ниже дается оценка точности вычислений, выполненных в статье, для трех принципиально разных случаев: (1) точность определения состава конечного компонента смешения экстраполяцией тренда; (2) точность расчетов смешения двух составов с одним трассером; (3) точность расчетов смешения трех составов с тремя трассерами.

(1) Первый случай реализуется при вычислении изотопного состава метеорного компонента для тренда смешения с магматическими газами (рис. 6). Исследуется концентрация хлорида в газе в зависимости от δD и $\delta^{18}O$. Аппроксимация методом наименьших квадратов с экстраполяцией тренда до пересечения с нулевой ординатой ($HCl = 0$) дает $\delta D_{met} = -102$, $\sigma(\delta D_{met}) = 4\text{‰}$; и $\delta^{18}O_{met} = -9.8$, $\sigma(\delta^{18}O_{met}) = 0.6\text{‰}$. Стандартное отклонение метеорного компонента смешения по изотопному составу кислорода $\sigma(\delta^{18}O)$ значительно меньше $\sigma(\delta D)$, и сравнимо с $\sigma(\delta^{18}O_{magm}) = 0.5\text{‰}$ для магматического компонента.

(2) При расчете смешения двух составов с одним трассером (например, $ASW-f_{MAGM}$ или $f_{MORB} - f_{1-MORB}$) для фракций каждого из конечных составов имеем:

$$\begin{aligned} f_1 &= (C_2 - C_S) / (C_2 - C_1); \\ f_2 &= (C_S - C_1) / (C_2 - C_1); \\ f_1 + f_2 &= 1; \end{aligned} \quad (14)$$

где f_1 и f_2 – фракции, C_1 , C_2 и C_S – концентрации трассера в конечных составах и в их смеси. Тогда согласно теории ошибок, стандартное отклонение фракции σf_1 можно выразить через стандартное отклонение составов следующим образом:

$$\sigma f_1 = \sqrt{\left(\frac{df_1}{dC_1} \sigma C_1\right)^2 + \left(\frac{df_1}{dC_2} \sigma C_2\right)^2 + \left(\frac{df_1}{dC_S} \sigma C_S\right)^2}, \quad (15)$$

$\sigma f_2 = \sigma f_1$. После дифференцирования формула (15) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma f_1 &= \left\{ \left[\frac{C_2 - C_S}{(C_2 - C_1)^2} \sigma C_1 \right]^2 + \left[\frac{C_S - C_1}{(C_2 - C_1)^2} \sigma C_2 \right]^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{-1}{C_2 - C_1} \sigma C_S \right]^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Можно принять значение $\sigma C_S = \sigma C_1 = 0.6\text{‰}$, $\sigma C_2 = 0.5\text{‰}$, $C_1 = -9.8\text{‰}$, $C_2 = 5.9\text{‰}$, $C_S = -0.5\text{‰}$

(состав наиболее горячих фумарол АВ). После подстановки в формулы (14) и (16) получаем $f_2 = -0.59 \pm 0.045$. Таким образом, при заданных значениях составов и стандартных отклонений, точность вычисления фракции магматического газа по изотопному составу газа составляет 10%. Из формулы (16) видно, что основное влияние на точность расчета оказывает погрешность в определении состава газа σC_S .

(3) Аналогично могут быть выведены формулы для случая смешения трех составов с тремя трассерами:

$$\sigma(f_i) = \sqrt{\sum \left(\frac{df_i}{dC_{j,k}} \sigma C_{j,k} \right)^2}, \quad (17)$$

где f_i – фракции, $(C_{j,k})$ – концентрации трассеров (j) в конечных составах (k) и в их смеси. Однако сложность расчетов быстро возрастает с увеличением сложности системы. Для аналитического расчета стандартного отклонения каждую из трех фракций f_i необходимо продифференцировать по 12-ти аргументам $(C_{j,k})$, причем производные представляют собой чрезвычайно громоздкие формулы.

Аналитическое дифференцирование фракций можно заменить численным дифференцированием, которое выполняется следующим образом. Исходная система уравнений решается в виде матрицы, причем решением являются фракции конечных составов f_i . Далее, в матрице меняется значение одного из 12-ти аргументов, и исследуется, насколько изменились решения (значения фракций f_i). Предел $d(f_i)/d(C_{j,k})$ при d , стремящемся к нулю, равен производной фракции f_i по аргументу $C_{j,k}$. Таким образом, можно исследовать поведение фракции f_i и получить значение производной по каждому из аргументов.

Далее, производные следует умножить на стандартное отклонение соответствующего аргумента: $[d(f_i)/d(C_{j,k})] \sigma(C_{j,k})$. При не слишком больших $\sigma(C_{j,k})$, можно упростить расчеты еще сильнее, вместо $(C_{j,k} + d)$ подставляя в матрицу сразу $[(C_{j,k}) \pm \sigma(C_{j,k})]$. При этом, значение фракций должно измениться приблизительно на $\Delta = [d(f_i)/d(C_{j,k})] \sigma(C_{j,k})$. Полученные 12 значений $\Delta(C_{j,k})$ для каждой из фракций необходимо возвести в квадрат, сложить и извлечь квадратный корень: $\sigma f_i = [\sum (\Delta(C_{j,k}))^2]^{1/2}$. Подобный алгоритм содержит значительно меньшее количество вычислительных операций и не использует громоздкие формулы, которые получаются при аналитическом поиске частных производных. Численное дифференцирование может быть выполнено в любом из математических программных пакетов.

Стандартные отклонения для фракций корового флюида $\sigma f_{АОС}$, σf_{SED} , σf_{CC} , вычисленные при

помощи численного дифференцирования, приведены в табл. 4б вместе со значениями самих фракций. Значения $\sigma(C_{j,k})$ для расчетов взяты из табл. 3, неопределенность в определении состава вулканических газов принята равной 10%.

ВЫВОДЫ

1. Мутновский вулкан является типичным вулканом зоны субдукции, находящимся в состоянии длительной стационарной дегазации. В пределах вулкана и на его северных склонах разгружаются разнообразные по составам и температурам вулканические и гидротермальные газы (включая геотермальный флюид). Независимо от температуры, состава и характера разгрузки, для всех термальных полей района прослеживаются общие источники вещества и общие закономерности смешения флюидов. Эти источники следующие: (1) мантийный флюид; (2) коровый флюид; (3) метеорные воды, в той или иной степени модифицированные в результате взаимодействия вода-порода. Для газов с высоким содержанием глубинных компонентов коровый флюид можно подразделить на фракции АОС (измененная океаническая кора), SED (океанические осадки) и СС (континентальная кора).

2. Фракция метеорных вод составляет от 27% для Активной воронки до 99.85% и более в геотермальном флюиде, доля глубинного флюида соответственно 73–0.15%.

3. Мантийная фракция в глубинном флюиде весьма мала и составляет 1.5–1.8% для высокотемпературных фумарол АВ и 2.0–2.3% для газов Донного поля, паровых струй и геотермального флюида. Доля газов континентальной коры в глубинном флюиде оценивается от 0.6% до 6.5% в зависимости от использованного в расчетах конечного компонента. Основная доля глубинного флюида во всех термопроявлениях района образуется при дегидратации океанической коры и океанических осадков Тихоокеанской литосферной плиты в зоне субдукции Курило-Камчатской островной дуги (слаб-флюид).

4. Наблюдаемое распределение составов фумарольных газов Мутновского объясняется дегазацией двух независимых магматических тел. Магматическое тело I на относительно ранней стадии дегазации обеспечивает до 80% общей разгрузки вулкана в кратере Активная воронка. Магматическое тело II в более поздней стадии дегазации, но с высокой долей мантийного компонента, отделяет флюиды с иными соотношениями компонентов, и эти флюиды разгружаются на Донном поле. Существование под Мутновским двух магматических тел различного состава в различных стадиях дегазации согласуется с представлениями

о сложной многоциклической истории формирования вулкана.

Авторы выражают признательность Б.Г. Покровскому, А.М. Долгоносому, И.Ф. Тимофеевой, S. Inguaggiato, A. Rizzo, E. Cienfuegos за аналитические работы, L. Tavnignot, Г.М. Гавриленко, И.И. Черневу за поддержку при проведении полевых работ, К.И. Шмуловичу, А.Г. Симакину и рецензентам за плодотворное обсуждение результатов данной статьи.

Работа была частично поддержана грантом DGAPA-UNAM IN100709 (Мексика).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hilton D.R., Fischer T.P., Marty B. Noble gases and volatile recycling at subduction zones / In: Noble Gases in Cosmochemistry and Geochemistry: Reviews in Mineralogy and Geochemistry. D. Porcelli, C.J. Ballentine, R. Wieler. (eds). 2002. Mineral. Soc. Am. V. 47. P. 319–370.
2. Wallace P.J. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusions and volcanic gas data // J. Volcanol. Geoth. Res. 2005. V. 140. P. 217–240.
3. Taran Y.A. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of the Kamchatka-Kuril subduction zone // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 1067–1094.
4. Giggenbach W.F. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting / In: Proc. Int. Symp. Water-Rock Interaction, WRI-8. 1992. P. 873–878.
5. Snyder G., Poreda R., Fehn U., Hunt A. Sources of nitrogen and methane in Central American geothermal settings: noble gas and ^{129}I evidence for crustal and magmatic volatile composition // Geochim. Geophys. Geosyst. 2003. V. 4 (1). doi:10.1029/2002GC000363
6. Fischer T.P., Giggenbach W.F., Sano Y., Williams S.N. Fluxes and sources of volatiles discharged from Kudryavy, a subduction zone volcano, Kurile Islands // Earth Planet. Sci. Lett. 1998. V. 160. P. 81–96.
7. Sano Y., Naoto T., Nishio Y., Fischer T.P., Williams S.N. Volcanic flux of nitrogen from the Earth // Chem. Geol. 2001. V. 171. P. 263–271.
8. Fischer T.P., Hilton D.R., Zimmer M.M., Shaw A.M., Sharp Z.D., Walker J.A. Subduction and recycling of nitrogen along the Central American margin // Science. 2002. V. 297. P. 1154–1157.
9. Sano Y., Marty B. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs // Chem. Geol. 1995. V. 119. P. 265–274.
10. Fischer T.P. (2008) Fluxes of volatiles (H_2O , CO_2 , N_2 , Cl, F) from arc volcanoes // Geochim. J. 2008. V. 42. P. 21–38.
11. Sadofsky S.J., Portnyagin M., Hoernle K., Bogaard P. Subduction cycling of volatiles and trace elements through the Central American volcanic arc: evidence from melt inclusions // Contrib. Mineral. Petrol. 2008. V. 155. P. 433–456. doi 10.1007/s00410-007-0251-3.
12. Fischer T.P., Marty B. Volatile abundances in the sub-arc mantle: insights from volcanic and hydrothermal

- gas discharges // *J. Volcanol. Geoth. Res.* 2005. V. 140. P. 205–216.
13. *Апрелков С.Е., Ольшанская О.Н.* Тектоническое районирование Центральной и Южной Камчатки по геологическим и геофизическим данным // *Тихоокеанская Геология.* 1989. № 1. С. 53–66.
 14. *Gorbatov A., Kostoglodov V., Suarez G., Gordeev E.* Seismicity and structure of the Kamchatka subduction zone // *J. Geophys. Res.* 1997. 102. P. 17883–17898.
 15. *Селиверстов Н.И.* Строение дна прикамчатских акваторий и геодинамика зоны сочленения Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг. М.: Научный мир, 1998. 164 с.
 16. *Селянгин О.Б.* Новое о вулкане Мутновский: строение, развитие, прогноз // *Вулканология и сейсмология.* 1993. № 1. С. 17–35.
 17. *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.
 18. *Селянгин О.Б., Пономарева В.В.* Строение и развитие Гореловского вулканического центра // *Вулканология и сейсмология.* 1999. № 2. С. 3–23.
 19. *Duggen S., Portnyagin M., Baker J., Ulfbeck D., Hoernle K., Garbe-Schonberg D., Grassineau N.* Drastic shift in lava geochemistry in the volcanic front to rear-arc region of the Southern Kamchatkan subduction zone: Evidence for the transition from slab surface dehydration to sediment melting // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 452–480.
 20. *Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Пронин А.А.* Активная Воронка Мутновского вулкана // *Бюлл. вулканол. станций.* 1966. № 40. С. 25–35.
 21. *Серафимова Е.К.* Особенности химического состава фумарольных газов Мутновского вулкана // *Бюлл. вулканол. станций.* 1966. № 42. С. 56–66.
 22. *Серафимова Е.К.* Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М.: Наука, 1979. 167 с.
 23. *Поляк Б.Г., Безух Б.А., Кафтан В.И., Кузьмин Ю.Д.* Опыт наземной ИК-съемки для оценки температуры и теплоизлучения термальных полей вулкана Мутновского (Камчатка) // *Вулканология и сейсмология.* 1985. № 3. С. 54–63.
 24. *Муравьев А.В., Поляк Б.Г., Турков В.П., Козловцева С.В.* Повторная оценка тепловой мощности фумарольной деятельности на вулкане Мутновский // *Вулканология и сейсмология.* 1983. № 5. С. 51–64.
 25. *Таран Ю.А., Есиков А.Д., Чешко А.Л.* Дейтерий и кислород-18 в водах Мутновского геотермального района // *Геохимия.* 1986. № 4. С. 458–468.
 26. *Таран Ю.А.* Геохимия геотермальных газов. М.: Наука, 1988. 160 с.
 27. *Taran Y.A., Pilipenko V.P., Rozhkov A.M., Vakin E.A.* A geochemical model for fumaroles of the Mutnovsky volcano, Kamchatka, USSR // *J. Volcanol. Geoth. Res.* 1992. V. 49. P. 269–283.
 28. *Zelenski M., Bortnikova S.* Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka // *Eur. J. Mineral.* 2005. V. 17. P. 107–118.
 29. *Giggenbach W.F.* A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples // *Bull. Volcanol.* 1975. V. 39. P. 15–27.
 30. *Giggenbach W.F.* Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand // *Appl. Geochem.* 1987. V. 2. P. 143–161.
 31. *Fischer T.P.* 1999 (устное сообщение).
 32. *Hochstein M.P., Bromley C.J.* Steam cloud characteristics and heat output of fumaroles // *Geothermics.* 2001. V. 30. P. 547–559.
 33. *Taran Y.A., Giggenbach W.F.* Geochemistry of light hydrocarbons in volcanic and hydrothermal fluids // *Soc. Econom. Geologists. Spec. Publications.* 2003. V. 10. P. 61–74.
 34. *Gerlach T.M.* Volcanic sources of tropospheric ozone-depleting trace gases // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2004. V. 5. doi:10.1029/2004GC000747.
 35. *Таран Ю.А., Покровский Б.Г., Дубик Ю.М.* Изотопный состав и происхождение воды в андезитовых магмах // *ДАН.* 1989. Т. 304. № 2 С. 440–443.
 36. *Giggenbach W.F.* Isotopic shift in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 113. P. 495–510.
 37. *Isotopes in the Water Cycle. Past, Present and Future of a Developing Science* Aggarwal P.K.; Gat J.R.; Froehlich, K.F. (eds). Springer-Verlag New York Inc. 2007. 381 p.
 38. *Bindeman I.N., Ponomareva V.V., Bailey J.C., Valley J.W.* (2004) Volcanic arc of Kamchatka: A province with high- $\delta^{18}\text{O}$ magma source and large-scale $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ depletion of the upper crust // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 841–865.
 39. *Giggenbach W.F., Stewart M.K.* Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas // *Geothermics.* 1982. V. 11. P. 71–80.
 40. *Carroll M.R., Webster J.D.* Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine in magmas / In: *Volatiles in magmas: Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* Carroll M.R. and Holloway J.R. (eds). 1994. V. 30. P. 67–100.
 41. *Aiuppa A.* Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insights from volcanic gas observations // *Chem. Geol.* 2009. V. 263 P. 99–109.
 42. *Nuccio P.M., Paonita A.* Magmatic degassing of multi-component vapors and assessment of magma depth: application to Vulcano Island (Italy) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 193. P. 467–481.
 43. *Staudacher T., Allegre C.* Recycling of oceanic crust and sediments: The noble gas subduction barrier // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 89. P. 173–183.
 44. *Bebout G.E.* The impact of subduction zone metamorphism on mantle-ocean chemical cycling // *Chem. Geol.* 1995. V. 126. P. 191–218.
 45. *Rea D.K., Basov L.A., Janecek T.R., Palmer-Julson A. et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports. 1993. V. 145. Part 3–4. P. 37–119.
 46. *Schmidt M.W., Poli S.* Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc

- magma generation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. V. 163. P. 361–379.
47. Ito E., Harris D.M., Anderson Jr., A.T. 1983. Alteration of oceanic crust and geological cycling of chlorine and water // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47. P. 1613–1624.
48. Mottl M.J., Wheat C.G., Fryer P., Gharib J., Martin J.B. Chemistry of springs across the Mariana forearc shows progressive devolatilization of the subducting plate // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 68. P. 4915–4933.
49. Надежный А.М., Селиверстов Н.И., Торохов П.В., Егоров Ю.О., Дубровский В.Н., Таран Ю.А., Кокарев С.Г., Шкура В.А. Просачивания в Камчатском заливе // Докл. АН СССР. 1993. Т. 328. № 1. С. 78–80.
50. Poli S., Franzolin E., Fumagalli P., Crottini A. The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: An experimental study to 5 Gpa // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2009. V. 278. P. 350–360.
51. Molina J., Poli S. Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H₂O–CO₂-bearing basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 176. P. 295–310.
52. Kerrick D.M., Connolly J.A.D. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 189. P. 19–29.
53. Anderson D.L. The Statistics and Distribution of Helium in the Mantle // *Int. Geol. Rev.* 2000. V. 42. P. 289–311.
54. Marcantonio F., Kumar N., Stute M., Anderson R.F., Seidl M.A., Schlosser P., Mix A. Comparative study of accumulation rates derived by He and Th isotope analysis of marine sediments // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1995. V. 133. P. 549–555.
55. Nuccio P.M., Paonita A. Investigation of the noble gas solubility in H₂O–CO₂ bearing silicate liquids at moderate pressure II: the Extended Ionic Porosity (EIP) model. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 183. P. 499–512.
56. Marty B., Zimmermann L. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 3619–3633.
57. Marty B., Humbert F. Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 152. P. 101–112.
58. Holloway J.R. Graphite-melt equilibria during mantle melting: constraints on CO₂ in MORB magmas and the carbon content of the mantle // *Chem. Geol.* 1998. V. 147. P. 89–97.
59. Marty B., Tolstikhin I.N. CO₂ fluxes from Mid-Ocean Ridges, Arcs and Plumes // *Chem. Geol.* 1998. V. 145. P. 233–248.
60. Moreira M., Kunz J., Allegre C.J. Rare gas systematics in Popping Rock: Isotopic and elemental compositions in the upper mantle // *Science.* 1998. V. 279. P. 1178–1181.
61. Li L., Bebout G.E., Ildelman B.D. Nitrogen concentration and δ¹⁵N of altered oceanic crust obtained on ODP Legs 129 and 185: insight into alteration-related nitrogen enrichment and the nitrogen subduction budget // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 2344–2360.
62. Ballentine C.J., Sherwood Lollar B. Regional groundwater focusing of nitrogen and noble gases into the Hugoton-Panhandle giant gas field, USA // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. P. 2483–2497.
63. Bach W., Naumann D., Erzinger J. A helium, argon and nitrogen record of the upper continental crust (KTB drill holes, Oberpfalz, Germany): implications for crustal degassing // *Chem. Geol.* 1999. V. 160. P. 81–101.
64. Lippmann J., Erzinger J., Zimmer M., Schloemer S., Eichinger L., Faber E. On the geochemistry of gases and noble gas isotopes (including ²²²Rn) in deep crustal fluids: the 4000 m KTB-pilot hole fluid production test 2002–03 // *Geofluids.* 2005. V. 5. P. 52–66.
65. Gilfillan S.M.V., Ballentine C.J., Holland G., Blagburn D., Sherwood Lollar B., Stevens S., Schoell M., Cassidy M. The noble gas geochemistry of natural CO₂ gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. V. 72. P. 1174–1198.
66. Zhao P., Dor J., Liang T., Jin J., Zhang H. Characteristics of gas geochemistry in Yangbajing geothermal field, Tibet // *Chinese Sci. Bull.* 1998. V. 43. № 21. P. 1770–1776.
67. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediments and its consequences for the crust and the mantle // *Chem. Geol.* 1998. V. 145. P. 325–394.