

## Ультракислые и ультращелочные воды Курило-Камчатского региона. Формирование и смежные проблемы

*Taran Yu.A., Kalacheva E.G.*

### Ultra-acidic and ultra-alkaline waters of the Kuril-Kamchatka region. Formation and related issues

*Taran Yu.A., Kalacheva E.G.*

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

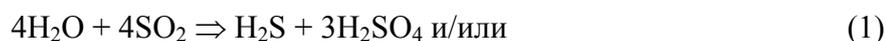
*e-mail: keg@kscnet.ru*

Обсуждаются проблемы формирования двух «экстремальных» типов природных вод: ультракислых с  $\text{pH} < 3$  и ультращелочных с  $\text{pH} > 11$ , встречаемых на Камчатке и Курильских островах. Также затрагиваются вопросы, связанные с формированием и поведением этих вод.

#### Введение

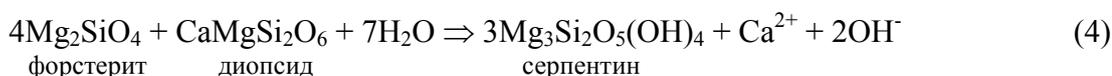
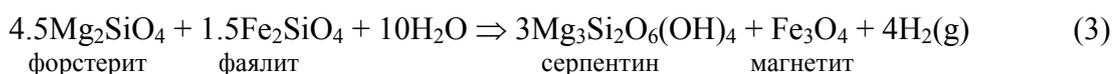
На Земле встречаются два «экстремальных» типа природных вод: ультракислые с  $\text{pH} < 3$  и ультращелочные с  $\text{pH} > 11$ . Ультракислые воды ассоциируются с современным вулканизмом и являются результатом растворения магматических газов в грунтовой воде. Ультращелочные воды на поверхности Земли связаны с массивами ультраосновных магматических пород, часто достаточно древних, и образуются за счет современной серпентинизации этих пород под действием грунтовых вод. На Курилах ультракислые воды известны на нескольких островах, от о. Парамушир на севере до о. Кунашир на юге. На Камчатке ультракислые воды представлены кратерным озером вулкана Малый Семячик и котлами в кратере вулкана Мутновский. Ультращелочные воды известны только на Камчатке, на п-ве Камчатский Мыс.

Определим понятие ультракислые воды. В данной работе мы принимаем, что это воды хлоридно-сульфатного или сульфатно-хлоридного состава (в зависимости от мольного отношения  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ ) с  $\text{pH} < 3$ . Они формируются в вулканических постройках в результате растворения в приповерхностных водах магматического  $\text{HCl}$  и рекомбинации в воде магматического  $\text{SO}_2$  по следующим реакциям:



В результате образуется смесь соляной и серной кислот. Эти воды встречаются в виде источников/кратерных озер и, как правило, имеют достаточно высокую минерализацию. В некоторых кратерных озерах, за счет комплекса процессов, в том числе испарения с поверхности воды, минерализация может достигать 100 г/л и более. При этом  $\text{pH}$  иногда достигает отрицательных значений. Источники с ультракислой водой  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  ( $\text{Cl-SO}_4$ ) типа чаще всего характеризуются высокими расходами, десятки литров в секунду.

Напротив, ультращелочные воды почти всегда очень мало минерализованы, и источники таких вод имеют очень низкие расходы, иногда это просачивания в несколько мл/сек. Серпентинизация, приводящая к образованию таких вод, может быть формализована в виде двух уравнений:



Первое уравнение отвечает окислению оливина с образованием водорода (восстановительной обстановки), а второе показывает гидролиз пироксена с образованием гидроксил-иона, т.е. щелочной среды.

Оба типа вод географически широко распространены, но достаточно редки. Их распространение показано на карте (рис. 1). Положение ультракислых источников представлено согласно [8], а щелочных вод офиолитовых комплексов – согласно [6]. В обоих случаях показаны не все проявления, а только достаточно подробно представленные в литературе. Заметим также, что ультращелочные источники на территории России впервые найдены на Камчатке, в пределах офиолитового комплекса горы Солдатской на п-ве Камчатский Мыс [3, 4].

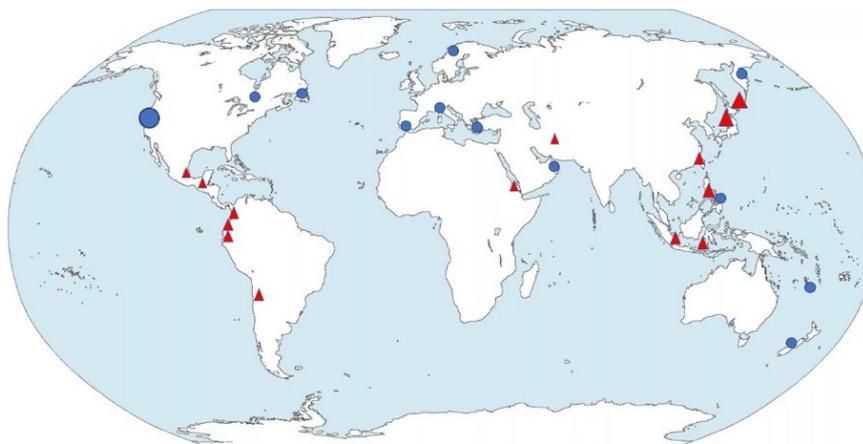


Рис. 1. Распространение ультракислых (треугольники) и ультращелочных (кружки) вод. Крупные символы означают, что в этих регионах имеется несколько (больше двух) проявлений.

### Ультракислые воды Курильских островов и полуострова Камчатка

На островах Курильской дуги существуют 12 вулcano-гидротермальных систем, характеризующихся наличием горизонтов ультракислых  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  ( $\text{Cl-SO}_4$ ) типов вод [1]. Наиболее мощные разгрузки приурочены к вулканам Эбеко (о. Парамушир), Синарка (о. Шиашкотан), Баранского (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир). В таблице 1 показаны составы наиболее минерализованных источников в этих группах.

Таблица 1. Химический (мг/л) состав кислых ASC-вод Курильских островов [1, 8] и кратерного озера вулкана Малый Семячик (Камчатка) [2]

№	Вулкан	Источники	t °C	pH	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	Al	Fe
1	Эбеко	Верхне-Юрьевские	89.0	1.4	8880	3192	84	225	113	381	161	505	251
2	Синарка	ЦЭК, площадка № 1	51.0	2.7	1538	2538	0.2	385	29.8	545	501	49.1	106
3	Баранского	Голубые озера	95.1	1.2	4865	1838	31	112	44.6	147	38	165	47
4	Менделеева	Нижне-Менделеевские	84.0	2.0	1157	1135	1.3	393	40	128	55.3	30.9	179
5	Головнина	оз. Кипящее (сток)	35.0	2.4	475	756	2.1	279	37.6	108	47.4	12.1	12.8
6	Малый Семячик	оз. Зеленое	8.0	0.86	13682	3410	279	182	53.7	531	182	638	453

Основные гидрохимические особенности этих вод рассматриваются в обзоре [8] и кратко сводятся к следующему:

– Состав ультракислых вод зависит от состояния вулкана-хозяина и меняется во времени. Кроме обычных для всех типов вод сезонных изменений, наблюдаются долговременные изменения отношений концентраций (например,  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ ), общей минерализации и расхода.

– Основными макрокомпонентами вод становятся ионы алюминия и железа. Сумма их концентраций тем выше, чем ниже pH.

– Относительные концентрации катионов часто ложатся в область составов вмещающих пород. Если это не так, то, например, относительное увеличение Na может свидетельствовать о смешении с более глубинными хлоридно-натриевыми водами.

– Изотопный состав воды соответствует смеси магматического пара и метеорной воды: чем выше концентрация хлорид-иона, тем выше доля магматической компоненты.

– В отличие от кратерных озер, источники по-разному откликаются на вулканическую активность. Время отклика зависит от времени водообмена, расстояния до активного кратера и других параметров вулcano-гидротермальной системы.

### Солдатские источники – ультращелочные воды п-ва Камчатский мыс

Эти источники были открыты в 2012 г., и первая информация о них была представлена ровно 10 лет назад на конференции, посвященной Дню вулканолога, в 2014 г. [3]. В 2022 г. было проведено первое комплексное изучение этих источников, включающее отбор проб воды, измерения концентраций растворенного водорода в источниках, отбор травертинов [4]. В 2023 г. работы были продолжены, найдена еще одна группа холодных (2-3 °С) щелочных источников, а к комплексу анализов добавлены анализы изотопных отношений и содержания стронция в травертинах (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав (мг/л) щелочных источников г. Солдатской п-ва Камчатский Мыс и изотопный состав их травертинов ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , ‰ V-PDB) [4]. Концентрация растворенного водорода в ммоль/л

Источник	pH	t °C	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-*</sup>	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	H <sub>2</sub> (aq)
Б3	10.9	6.2	15	1.5	14	4	10	1.4	93	-12.4	-9.2	
Б7	11.5	4.2	47	1.9	2	0.7	32	0.6	116	-10.7	-9.5	0.047
Б10	12.3	6.6	172	3.3	3	0.3	162	0.4	245	-17.7	-17	0.77
Б44	12.3	3.2	269	5.2	1.4	0.15	222	0.2	152	-13.0	-12.3	
Б11, р. Белая	8.8	4.3	2.8	0.2	9	8	2.4	1.3	58	-6.2**	-14.7**	

Примечание. \*) Общая щелочность (ОН<sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>); \*\*) Травертин из аллювия р. Белой.

Ультращелочным водам в литературе посвящено много работ [6, и ссылки в ней]. Однако, на территории России это первая и пока единственная находка. Солдатские источники во многом похожи на другие источники, разгружающиеся в пределах ультраосновных массивов: невысокая минерализация, pH доходит до 12 и выше; низкие температуры; растворенный водород; травертин с атмосферным углеродом (проба Б10 показала современный <sup>14</sup>C возраст); изотопный состав углерода и кислорода травертинов с большим интервалом значений. Однако есть и особенности. Во-первых, это самые низкие температуры (до этого, 10 °С было измерено в источниках о. Ньюфаундленд, Канада, [7]). Кроме того, тренд  $\delta^{13}\text{C}$  –  $\delta^{18}\text{O}$  для Солдатских травертинов отличается от известного тренда для других систем [5]. И, наконец, наиболее щелочные воды Солдатских источников относятся к хлоридно-натриевому типу, и их щелочность не Ca-ОН типа, как в большинстве известных примеров, а Na-ОН типа (табл. 2).

### Заключение

На рис. 2 показаны концептуальные модели формирования ультракислых и ультращелочных вод, которые оказываются весьма схожими, несмотря на абсолютно противоположные, «экстремальные» pH. Оба типа вод формируются в постройках (вулкан/массив) выше регионального уровня подземных вод. Область питания для обоих типов вод находится гипсометрически выше, чем область разгрузки. В каждом из рассмотренных случаев формирование вод происходит вблизи поверхности без длительного взаимодействия с вмещающими породами. Именно в «проточной» системе

с коротким временем водообмена возможно формирование «экстремальных» типов вод с крайне высоким или крайне низким значением pH. Однако в первом случае соотношение вода/порода значительно меньше единицы, а во втором – значительно больше единицы. Кроме того, ультракислые воды формируются только в андезитовых/андезито-базальтовых постройках активных вулканов при участии магматических газов и последующего взаимодействия вода-порода, тогда как наземные ультращелочные воды являются результатом современной серпентинизации гипербазитовых пород древних массивов.

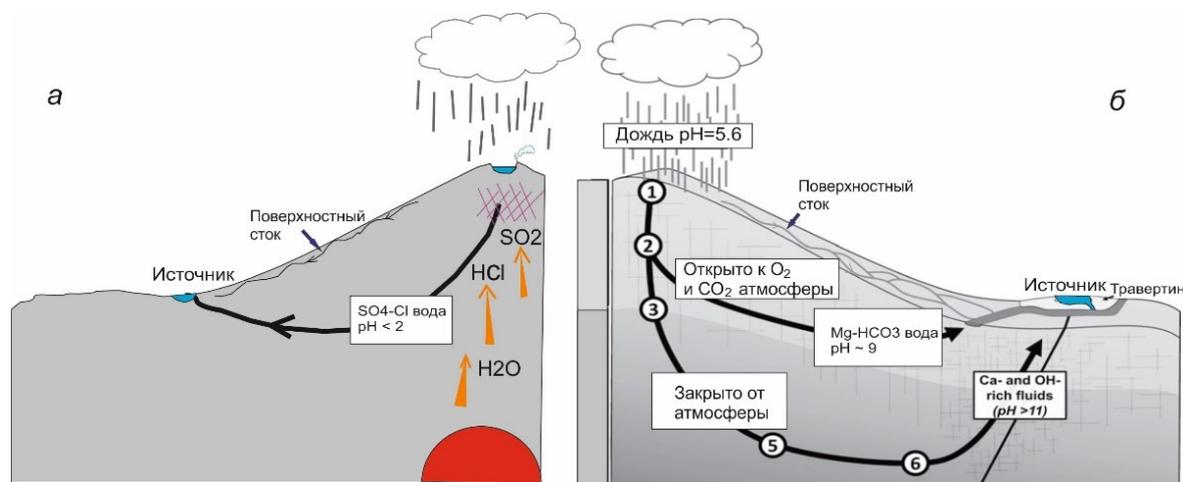


Рис. 2. Модели образования ультракислых (а) и ультращелочных (б) вод.

### Список литературы

1. Калачева Е.Г. Химический состав и условия формирования ультракислых термальных вулканических вод Курильской островной дуги // Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога, 27-28 марта 2014 г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2014. С. 97-103.
2. Калачева Е.Г., Мельников Д.В., Волошина Е.В., Карнов Г.А. Геохимия вод кратерного озера вулкана Малый Семячик // Вулканология и сейсмология. 2022. № 3. С. 28-42. <http://doi.org/10.31857/S0203030622030026>
3. Новаков Р.М., Савельев Д.П., Белова Т.П., Паламарь С.В. Травертины Камчатского Мыса // Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога, 27-28 марта 2014 г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2014. С. 97-103.
4. Таран Ю.А., Савельев Д.П., Пальянова Г.А., Покровский Б.Г. Щелочные воды ультраосновного массива г. Солдатской (Камчатка) // Доклады РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 510. № 1. С. 30-37. <https://doi.org/10.31857/S2686739722602897>
5. Christensen J.N., Watkins J.M., Devriendt L.S. et al. Isotopic fractionation accompanying CO<sub>2</sub> hydroxylation and carbonate precipitation from high-pH waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2021. V. 301. № 15. P. 91-115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.003>
6. Leong J.A.M., Shock E.L. Thermodynamic constraints on the geochemistry of low-temperature continental serpentinization-generated fluids // *American Journal of Science*. 2020. V. 320. № 3. P. 185-235. <https://doi.org/10.2475/03.2020.01>
7. Morrill P.L., Brazelton W.J., Kohl L. et al. Investigations of potential microbial methanogenic and carbon monoxide utilization pathways in ultra-basic reducing springs associated with present-day continental serpentinization: The Tablelands, NL, CAN // *Frontiers in Microbiology*. 2014. V. 5. Art. 613. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00613>
8. Taran Y., Kalacheva E. Acid sulfate-chloride volcanic waters. Formation and potential for monitoring of volcanic activity // *Journal of Volcanology and Geothermal Recourse*. 2020. V. 405. Art. 107036. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.107036>