



УДК 551.21/23

Е. Г. Калачёва

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
г. Петропавловск-Камчатский  
e-mail: keg@kscnet.ru*

## Происхождение $\text{NH}_4$ и $\text{H}_3\text{BO}_3$ в парогидротермах Кошелёвского массива

На основании геохимических данных и изучения геологического строения Кошелёвского массива показано, что основным источником поступления азотсодержащих компонентов и бора служат вулканогенно-осадочные породы берёзовской свиты среднемиоценового возраста, являющиеся фундаментом для данного вулканического массива. Предложена предварительная концептуальная модель Кошелёвской гидротермальной системы.

### Введение

Исследуемые парогидротермы являются поверхностными проявлениями Кошелёвской гидротермальной системы, связанной с одноимённым вулканическим массивом, расположенным в южной части Камчатского полуострова. Формирование и развитие Кошелёвского массива происходило на протяжении плейстоцен-голоцена. Сложен он базальтовыми и андезитовыми лавами и лавобрекчиями. [11]. Фундаментом служат вулканотерригенными песчаниками берёзовской свиты среднемиоценового возраста. Последнее историческое извержение произошло в конце 17 века [5]. На склонах вулканического массива выделяются две крупные термоаномалии с мощными выходами парогидротерм. Наиболее интенсивно парогидротермы Кошелёвского массива изучались в 50–70-е годы XX века, когда были проведены геологические, геофизические, гидрогеологические исследования, ряд тематических работ и также выполнено разведочное бурение<sup>1</sup>. Результаты бурения нашли отражение в работах [4, 8, 9]. Начиная с 2005 г., в этом районе работает комплексная Южно-Камчатская экспедиция Института вулканологии и сейсмологии [10].

Не смотря на то, что парогидротермы Кошелёвского массива привлекают внимание учёных на протяжении длительного времени, вопрос о происхождении основных компонентов химического состава вод изучен очень слабо. Все исследователи сходятся во мнении, что  $\text{NH}_4$ , и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , также как и  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}$ , в исследуемых парогидротермах имеют глубинное, возможно мантийное, происхождение [1, 9, 12] и источником этих компонентов служит магматический «флюид», привносящий их в циркулирующую в недрах вулканического массива гидротермальную систему. В обобщающих работах, посвящённых геохимии бора в термальных водах Камчатского полу-

острова, встречаются две точки зрения на происхождение этого элемента в глубинных гидротермах. В работах [2, 15] сделано предположение, что бор в является только первичным компонентом глубинного флюида, без дополнительного привноса из вмещающих пород. В то время как, В. Д. Пампурой [7] выявлено, что именно за счёт извлечения из вмещающих пород происходит активное обогащение бором гидротерм Камчатки. Подобная ситуация складывается и с происхождением аммония в термальных водах: или за счёт разложения азотсодержащих органических веществ во вмещающих породах или за счёт азота и аммиака, поступающих непосредственно из магматического источника [13].

Неопределённость в ответах на вопросы, связанные с происхождением основных макрокомпонентов в парогидротермах Кошелёвского массива определила необходимость проведения дополнительных исследований. В данной работе впервые рассмотрены возможные источники обогащения гидротерм Кошелёвского массива ионами аммония и борной кислотой. Предложена предварительная концептуальная модель Кошелёвской гидротермальной системы. В основу публикации легли данные, полученные автором в ходе полевых работ в пределах термоаномалий в 2009 г., а также опубликованные и фондовые материалы. Общай химический анализ, включающий определение ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  проведён в аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН потенциометрическим, объёмным, колориметрическим и атомно-абсорбционным методами.

### Краткое описание термопроявлений и их химический состав

Как уже упоминалось, современные парогидротермы, разгружающиеся на склонах Кошелёвского вулкана приурочены к двум изолированным площадкам (рис. 1). Верхне-Кошелёвская термоаномалия, площадью 303 м<sup>2</sup>, расположена в севе-

<sup>1</sup>Писарева и др. Отчёт о поисковых работах, проведенных на Нижне-Кошелёвском месторождении парогидротерм в 1975–1984 гг. (в 3-х томах). Т. 1. 1984.

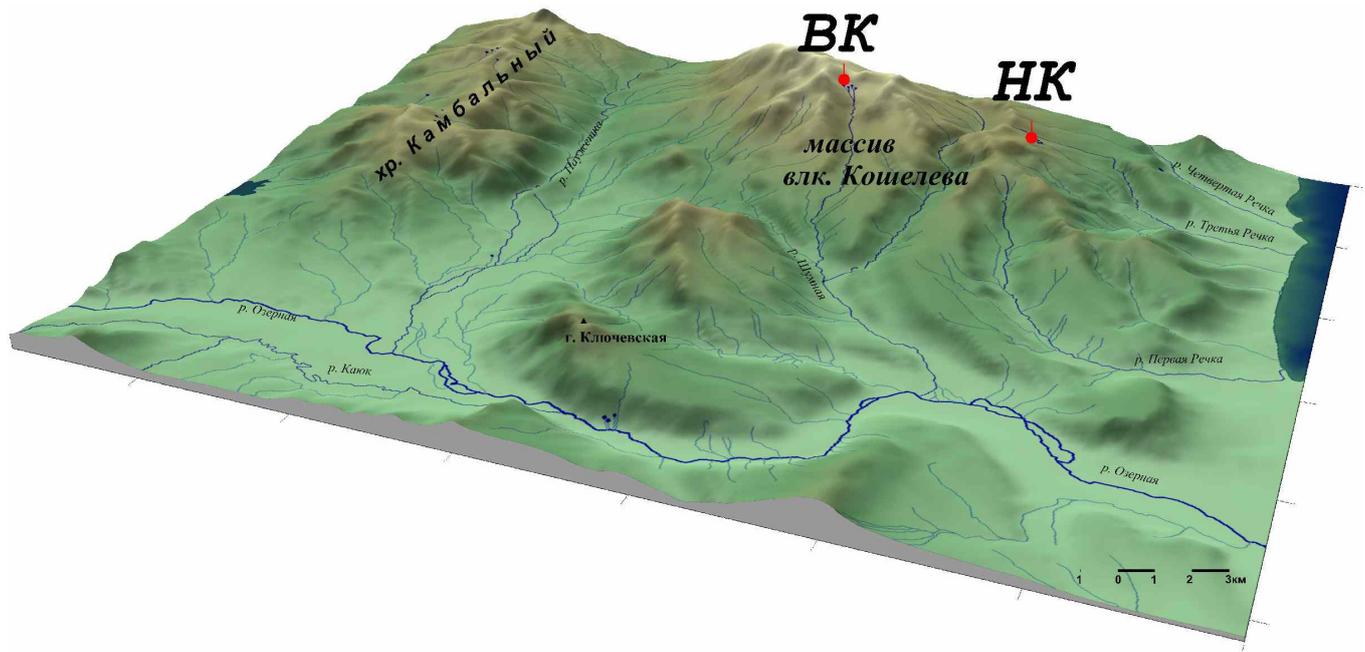


Рис. 1. Расположение Верхне-Кошелевской (ВК) и Нижне-Кошелевской (НК) термоаномалий.

ро-западной части Кошелевского массива в эрозионной котловине, открытой на север на абсолютных отметках 1230 м – 1250 м. Парогидротермы выходят у подножия субвулканической интрузии долеритов на контакте с голоценовой экструзией андезитов-дацитов [1]. Нижне-Кошелевская термоаномалия находится на внешнем склоне старой соммы, сложенной четвертичными лавами, в зоне повышенной трещиноватости плиоценовых пород на пересечении радиальных разломов [1] на высоте 750–850 м. Выходы парогидротерм сосредоточены на площади 100 × 300 м на северном пологом склоне и на дне оврага вдоль основного водотока. По подсчетам [1] естественный вынос тепла парогазовыми струями данных термоаномалий достигает 50 000 и 24 800 ккал/с соответственно. Основными формами термопроявлений на сольфатарных полях являются парогазовые струи, термальные озера и кипящие водно-грязевые котлы. Часть парогазовых выходов расположена непосредственно в руслах ручьев, пересекающих термоаномалии. По общему ионному составу термальные воды относятся к кислым или слабокислым (рН 3–5,8) сульфатным, реже гидрокарбонатно-сульфатным аммониевым или кальциево-аммониевым с повышенным содержанием борной кислоты и температурой 68–98°С (рис. 2). Общая минерализация редко превышает 1 г/л (только в грязевых котлах), и в среднем составляет 0,6–0,8 г/л. Содержание газовой фазы в парогидротермах составляет менее 0,15%. Газ преимущественно углекислый (до 80 об. %), постоянно присутствуют H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, при этом в газах Верхне-Кошелевских парогидротерм преобладает сероводород, а в газах Нижне-Кошелевских парогидротерм – метан [1, 9].

**Результаты исследования и их обсуждение**

Сравнительный геохимический анализ Верхне – и Нижне-Кошелевских парогидротерм выявил высокую корреляционную зависимость между ионами аммония и борной кислотой в пересчете на бор в термальных водах (рис. 3), указывающую на общие условия их формирования. NH<sub>4</sub> и В также тесно связаны с SO<sub>4</sub> и минерализацией воды, что закономерно, поскольку именно концентрации этих компонентов составляют большую часть в общем количестве растворённого в воде вещества.

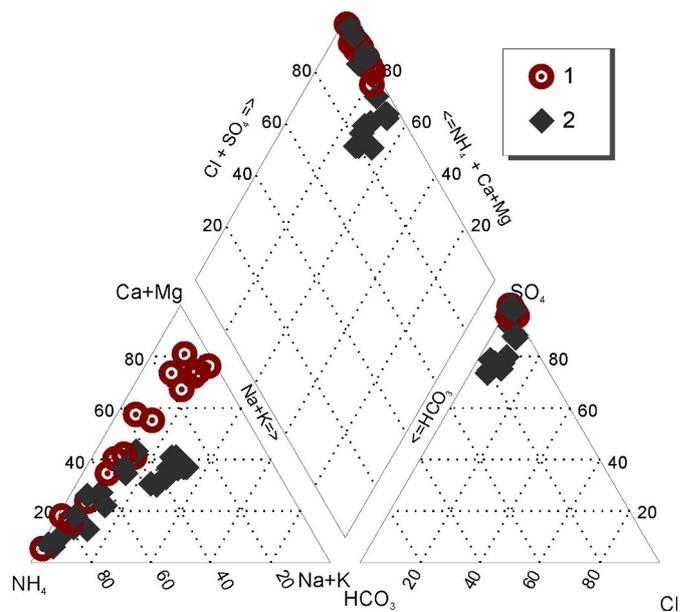


Рис. 2. Диаграмма химического состава термальных вод.

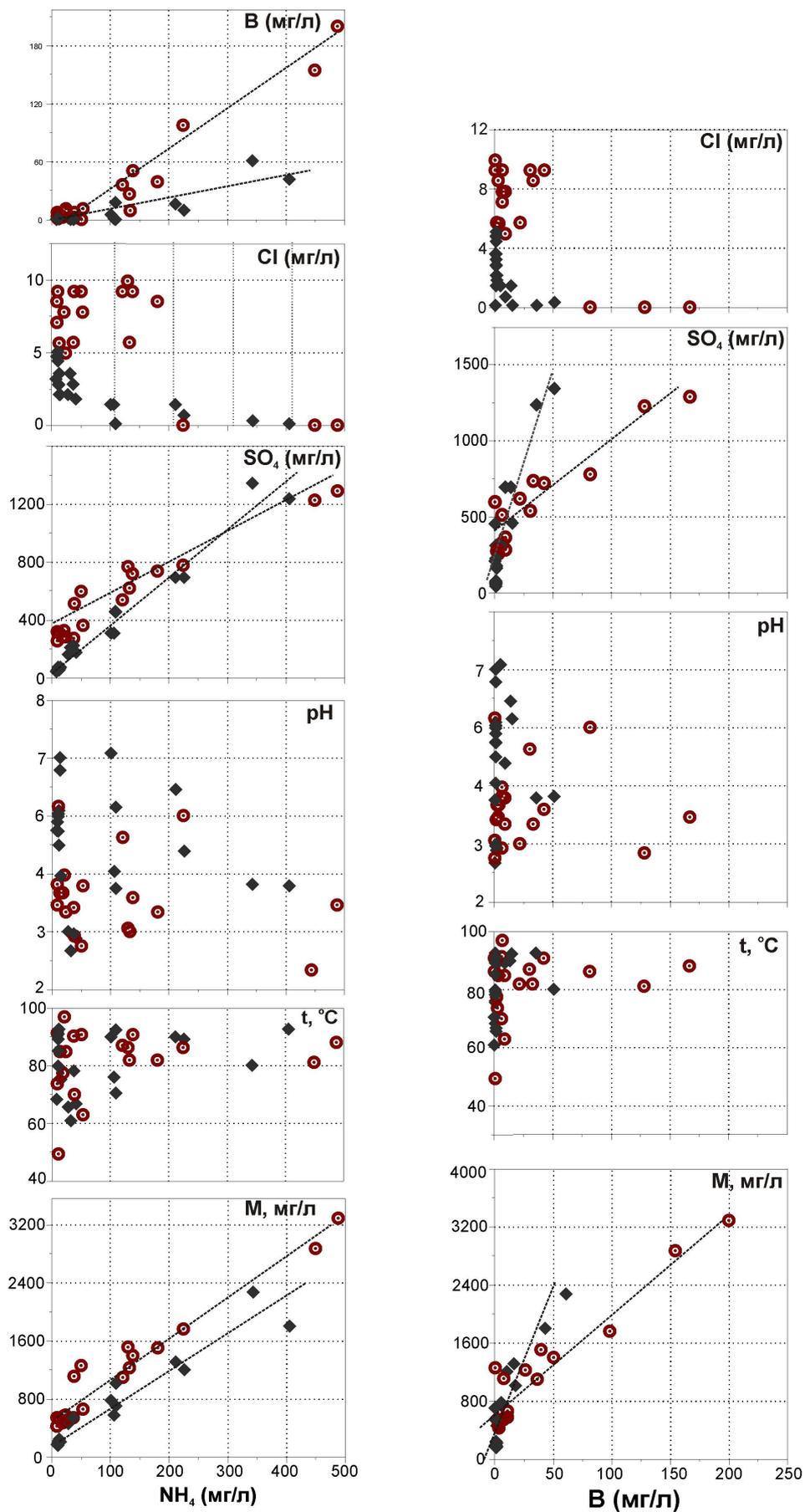


Рис. 3. Распределения соотношений концентраций отдельных компонентов в термальных водах.

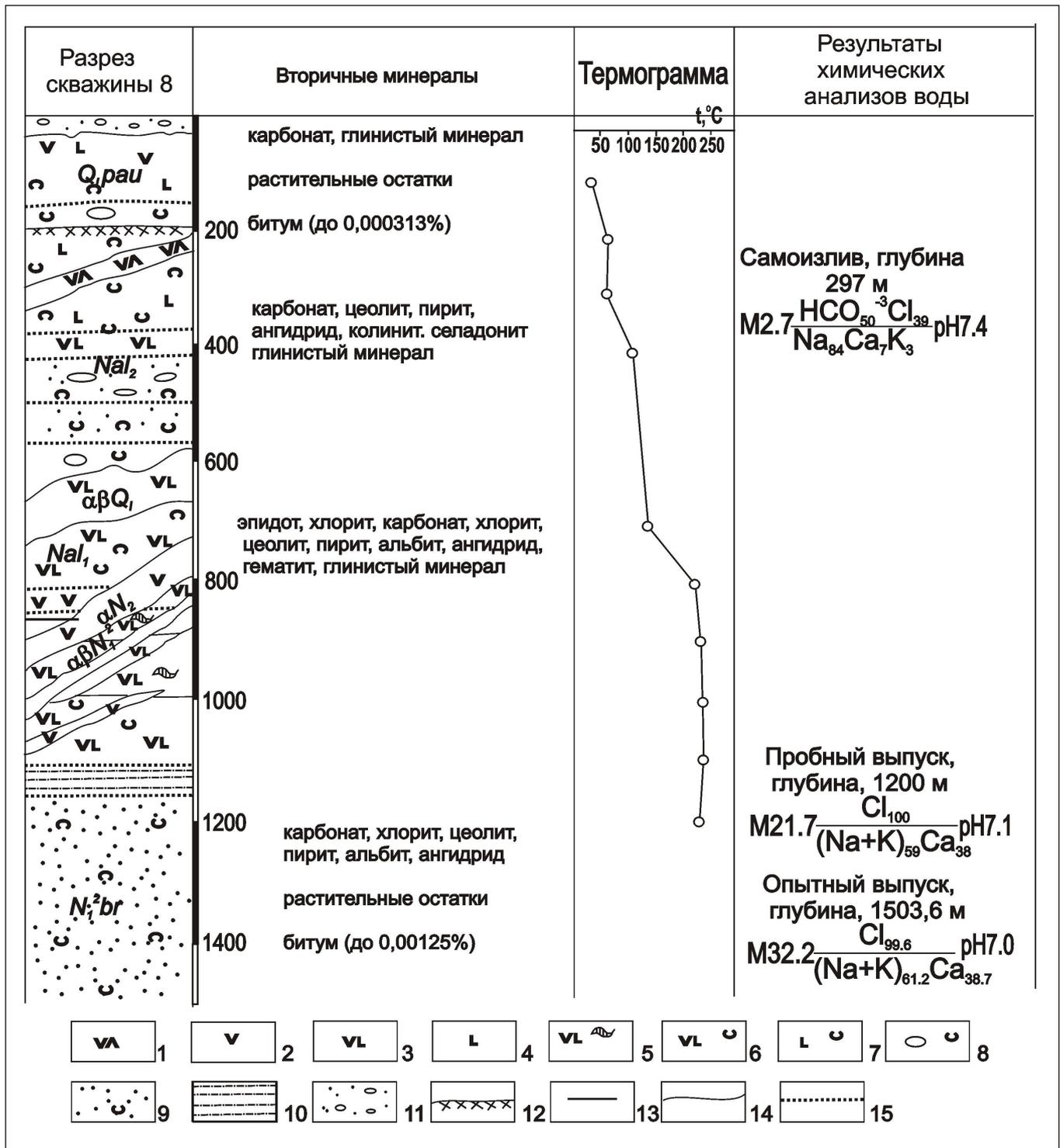


Рис. 4. Характеристика скважины 8 по данным отчёта [?] 1 — андезиты-дациты; 2 — андезиты; 3 — андезиты-базальты; 4 — базальты и долериты; 5 — брекчевые лавы; 6 — туфы андезитов-базальтов; 7 — туфы базальтов; 8 — туфоконгломераты; 9 — песчаники вулканотерригенные; 10 — алевролиты вулканотерригенные; 11 — рыхлые отложения; 12 — кора выветривания; 13 — главная зона, выводящая перегретую воду; 14 — границы разновозрастных образований; 15 — границы фациальных разновидностей. Возраст пород разреза: Q<sub>1</sub>rau — отложения паужетской свиты; NaI<sub>2</sub> — алнейская серия, средняя пачка; NaI<sub>1</sub> — алнейская серия, нижняя пачка; N<sub>1</sub><sup>2</sup>br — образования берёзовской свиты; abN<sub>1</sub><sup>2</sup> — субвулканические интрузии и дайки среднего миоцена; aN<sub>2</sub> — дайки плиоцена; abQ<sub>1</sub> — дайки нижнего плейстоцена.

Для оценки гидрогеохимических условий формирования термальных вод широко используются отношение  $\text{Cl}/\text{B}$ . Для Верхне- и Нижне-Кошелёвских термоаномалий характерен довольно широкий диапазон значений, отражающих концентрации бора в отдельных термопроявлениях, при стабильно низких содержаниях  $\text{Cl}$ -ионов (см. рис. 3). Прямой зависимости между этими компонентами не выявлено, в точках с максимальными значениями  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в пересчёте на бор количество  $\text{Cl}$ -ионов находится ниже предела обнаружения. Отношения концентраций  $\text{Cl}/\text{B}$  в термальных водах изменяются в пределах от 7 до 0,2. Как показано в работах [17, 18] низкие отношения  $\text{Cl}/\text{B}$ , связанные с высокими концентрациями бора, характерны для термальных вод осадочных пород, обогащённых органическими веществами, аммиаком и углекислым газом. Детальные исследования, основанные на изучении изотопного состава бора в гидротермах геотермального месторождения Нгауаха, Новая Зеландия [19] выявили, что высокие концентрации бора в термальных водах являются следствием взаимодействия подземных вод с вмещающей граувакко-аргиллитовой толщей.

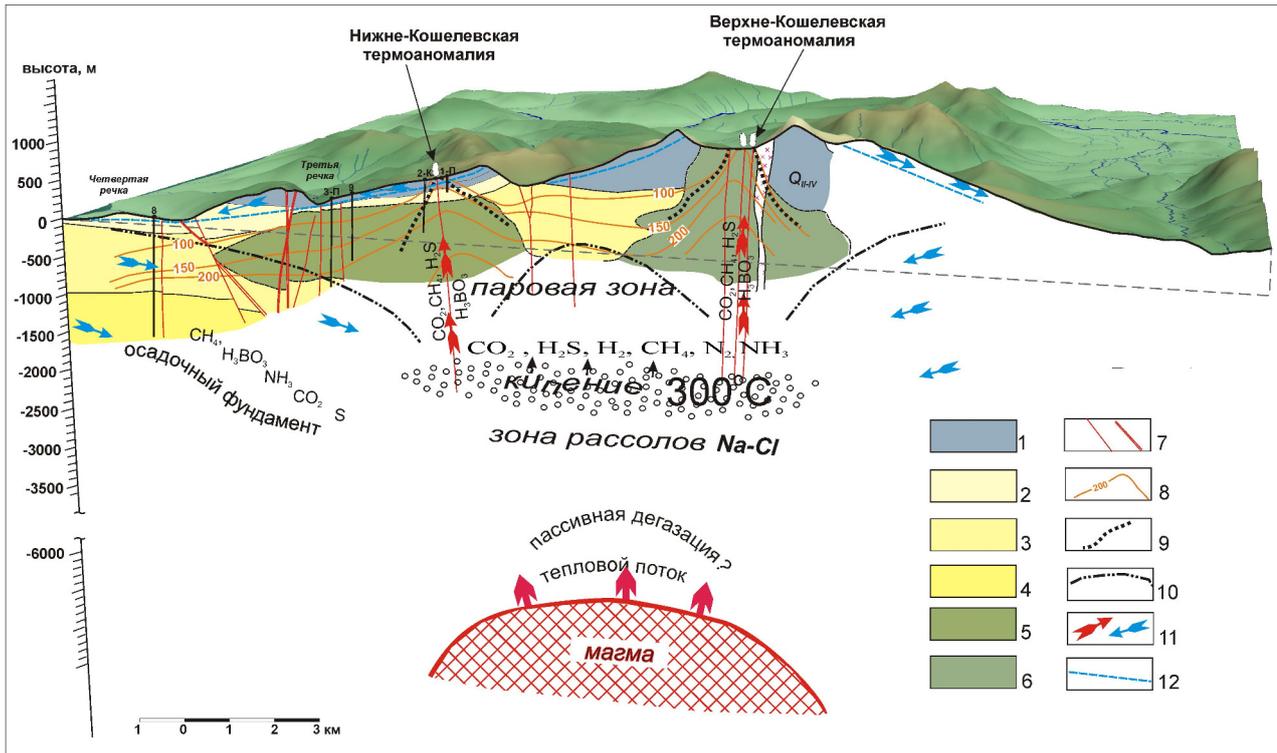
Непосредственно в районе Нижне-Кошелёвской термоаномалии буровыми работами, проводимыми в 70–80-е года XX века осадочные отложения не были вскрыты. Однако, пробуренными скважинами на побережье Охотского моря у подножия массива на глубине более 1000 м вскрыт его фундамент, представленный интенсивно изменёнными вулканотерригенными песчаниками берёзовской свиты среднемиоценового возраста (рис. 4), с богатым спектром органических остатков и наличием битума МБА. На наличие нефтепродуктов на глубине указывает также и значительные содержания в термальных водах Нижне-Кошелёвской т/а и конденсате из скважин нафтеновых кислот, которые были выявлены в ходе исследований, проведённых в 80-е годы прошлого века. По химическому составу подземные воды, циркулирующие в неогеновых отложениях, вскрытые скважиной 8 относятся к перегретым хлоридным натриевым рассолам (см. рис. 4). Эксперименты, проведённые ещё в начале 70-х годов XX века [16] показали, что в условиях высоких температур (выше  $200^\circ\text{C}$ ) при взаимодействии вод именно хлоридного натриевого состава происходит активное извлечение из осадочных пород различного состава органических соединений, в первую очередь это касается азотсодержащих веществ, нейтральных смол и нафтеновых кислот. Возможно, что именно за счёт термического разложения органических остатков во вмещающих породах происходит высвобождение аммиака и переход его в жидкую фазу в виде ионов аммония. С наличием нефтепродуктов в этих отложениях связано и появление в термах борной кислоты. Дополнительным источником бора могут служить и ангидриды, широко распространённые в отложениях берёзовской свиты. Ангидриды обычно характеризуются высоким содержанием

водорастворимого бора [6] и при взаимодействии с гидротермальными растворами может выноситься до 80% рассеянного в породе бора.

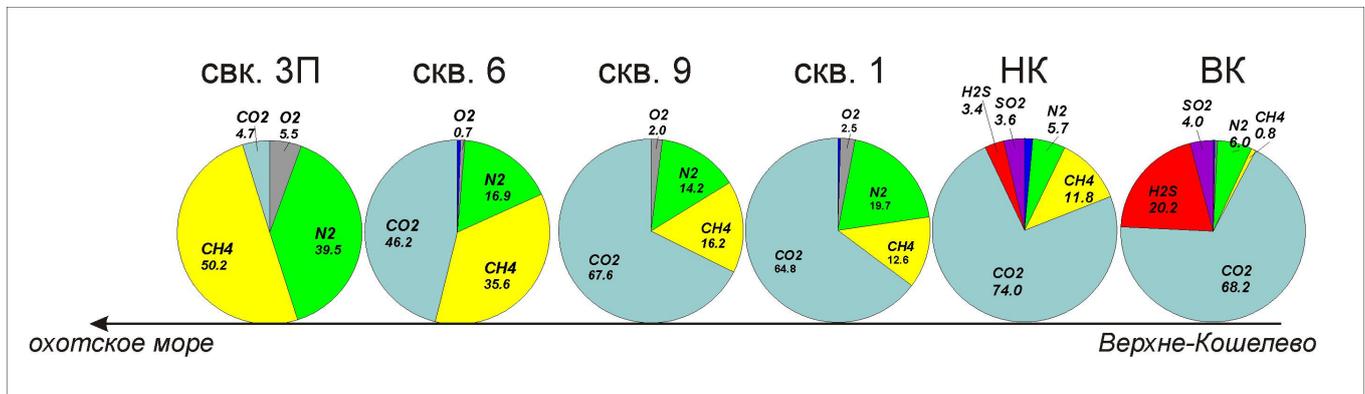
#### **Предварительная концептуальная модель Кошелёвской гидротермальной системы**

На основании вышесказанного, с учётом анализа опубликованных данных по исследуемому району и существующих представлений о пародоминирующих гидротермальных системах [3, 8, 14, 18] можно предложить предварительную концептуальную модель Кошелёвской гидротермальной системы (рис. 5).

Источником тепла для системы служит внутрикоревой магматический очаг, определённый геофизическими исследованиями о глубинном строении района Кошелёвского массива [1]. Степень дегазации его на современном этапе не определена, и считать его основным источником поступления вещества в гидротермальную систему нет оснований. Водовмещающими породами является мощная толща вулканогенно-осадочных отложений неогенового возраста. За счёт взаимодействия гидротермальных растворов с богатыми органикой вмещающими породами в условиях высоких температур происходит переход в жидкую фазу аммиака, бора и, возможно, метана, углекислого газа и сероводорода. В двухфазной зоне системы происходит отделение пара и газа, в основном  $\text{CO}_2$  с примесью другие летучие ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ). Они поднимаются к поверхности без значительных потерь тепла (снижение его температуры происходит только за счёт адиабатического расширения, и поэтому при выходе на поверхность его температура часто превышает  $100^\circ\text{C}$ ) через породы непроницаемые для жидкой фазы. В приповерхностных условиях часть парогазовой смеси адсорбируются грунтовыми водами, насыщенными кислородом. Окисление  $\text{H}_2\text{S}$  до  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в аэрированной воде приводит к образованию низкотемпературных сульфатных кислых гидротерм. С паром также переносятся борная и нафтеновые кислоты и аммиак. В зависимости от физико-химических условий выхода парогидротерм на поверхности формируются основные формы термопроявлений на участках, представленные парогазовыми струями, кипящими водно-грязевыми котлами, термальными источниками и бессточными водоемами. Центральная часть системы находится ближе к Верхне-Кошелёвским гидротермам. Не смотря на то, что выходы этих парогидротерм расположены выше на 500 м, по выносу тепла они практически вдвое превосходят Нижне-Кошелёвские. Кроме того, на это указывает и распределение газа в естественных выходах и скважинах, пробуренных на западном склоне массива. В центральных частях гидротермальных систем подавляющее значение имеет углекислый газ, уменьшаясь к периферии, тогда как количество метана в центре минимально, а на окраине он практически заменяет углекислый



**Рис. 5.** Концептуальная модель Кошелевской гидротермальной системы (составлено с использованием данных [4, 12]). 1 — лавы четвертичного возраста; 2 — образования паужетской свиты ( $Q_{Irau}$ ); 3 — образования алнейской серии (Nal); 4 — отложения берёзовской свиты ( $N_1^{br}$ ); 5 — крупная субинтрузия андезитов-андезито-дацитов-диоритовых порфиритов (a-ax-dm $Q_1$ ); 6 — субвулканические интрузии долеритов (b $Q_{III-IV}$ ); 7 — разрывные нарушения; 8 — геоизотермы; 9 — граница зоны природного пара; 10 — пьезометрический уровень подземных вод; 11 — направления движения подземных вод; 12 — граница водоносного горизонта со свободной поверхностью.



**Рис. 6.** Газовый состав в естественных выходах и скважинах (об. %).

газ [9]. Подобное распределение газов наблюдается в естественных выходах и в скважинах, пробуренных на западном склоне Кошелевского массива от Верхне-Кошелевских парогидротерм до Охотского побережья (рис. 6). Уровень подземных вод на начальных стадиях формирования термоаномалий был близок к поверхности, в настоящей время жидкая фаза находится на глубине не менее 2-х км под уровнем моря при температуре выше 300° С [8]. Столь сильное понижение положения водного зеркала отчасти может быть связано с тем,

что за время деятельности парогидротерм, которую условно можно сравнить с постоянно эксплуатируемыми скважинами, сформировались значительные депрессионные воронки вокруг выходов парогидротерм (см. рис. 5). Подземные воды верхнего горизонта движутся по уклону к местному базису дренирования, практически не попадая в область влияния депрессионных воронок за счёт низких фильтрационных свойств четвертичных отложений, а пополнение системы происходит за счёт стягивания в центральную зону подземных вод, область

питания которых находится за пределами массива, что подтверждается данными бурения. Пробуренными скважинами по линии до охотского моря зафиксировано движение подземных вод к центру системы.

### Заключение.

В результате проведённых исследований выявлено, что основным источником поступления  $\text{NH}_4$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в гидротермы Кошелёвского массива, вероятнее всего служат породы фундамента, представленный интенсивно изменёнными вулканотерригенными песчаниками берёзовской свиты среднемиоценового возраста, с богатым спектром органических остатков и наличием битума МБА. Возможно, что и некоторые другие компоненты поступают в гидротермы из вмещающих пород. За счёт термического разложения органических остатков помимо аммиака происходит высвобождение метана. С наличием нефтепродуктов в этих отложениях может быть связано и появление сероводорода, а процессы окисления органики и декарбонитизации пород приводят к формированию углекислого газа. При высоких температурах и давлении они переходят в водный раствор. Предложенная концептуальная модель объединяет Верхне-Кошелёвские и Нижне-Кошелёвские парогидротермы, как поверхностные проявления единой системы, центральная часть которой находится в районе Верхне-Кошелёвской термоаномалии.

Полученные данные носят предварительный характер и требуют дальнейших детальных обоснований.

### Список литературы

1. Вакин Е. А., Декусар З. Б., Серезников А. И., Спиченкова М. В. Гидротермы Кошелёвского вулканического массива // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток. 1976. С. 58–84.
2. Горбов. А. Ф. Геохимия бора. Л.: Недра. 1976. 207 с.
3. Жатнуев Н. С., Миронов А. Г., Рычагов С. Н., Гунин В. И. Гидротермальные системы с паровыми резервуарами (концептуальные, экспериментальные и численные модели). Новосибирск: Наука, 1996. 184 с.
4. Кирюхин А. В., Кирюхин В. А., Манухин Ю. Ф. Гидрогеология вулканогенов. Санкт-Петербург: Наука, 2010. 396 с.
5. Литасов Н. Е., Огородов Н. В., Кожемяка Н. Н., Хаткевич Ю. М., Сугрובה Н. Г., Барабанов Л. Н. Паужетская вулcano-тектоническая структура. // Вулканы и геотермы Камчатки. Петропавловск-Камчатский. 1974. С. 47–72.
6. Озол А. А. Осадочный и вулканогенно-осадочный рудогенез бора. М.: Наука. 1983. 208 с.
7. Пампура В. Д. Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. Новосибирск: Наука. 1985. 151 с.
8. Писарева М. В. Зона природного пара Нижне-Кошелёвского геотермального месторождения // Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 52–63.
9. Поздеев А. И., Нажалова И. Н. Геология, гидродинамика и нефтегазоносность Кошелёвского месторождения парогидротерм // Вулканология и сейсмология. 2008. № 3. С. 32–45.
10. Рычагов С. Н. Исследования Южнокамчатско-Курильской экспедиции ИВиС ДВО РАН в Паужетско-Камбально-Кошелёвском геотермальном районе на Камчатке // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 2 (12). С. 203–206.
11. Серезников А. И., Литасов Н. Е., Огородов Н. В., Спиченкова М. В. Кошелёвский вулканический массив // Бюллетень вулканологической станции. 1973. № 49. С. 54–59.
12. Серезников А. И., Спиченкова М. В. Геология и подземные воды Кошелёвского вулканического массива (Камчатка) // Доклады Академии наук. 1978. Том. 240. № 3. С. 681–684.
13. Таран Ю. А. Геохимия геотермальных газов. М.: Наука. 1988. 168 с.
14. Тонани Ф. Геохимические методы изучения геотермальных месторождений. Изучение и использование геотермических ресурсов. М.: Мир. 1975. С. 233–272.
15. Трухин Ю. П., Шувалов Р. А. Современный гидротермальный процесс в эволюции вулканизма. М.: Наука. 1979. 135 с.
16. Швец. В. М. Органические вещества подземных вод. М.: Недра. 1973. 192 с.
17. Эллис А. Количественная интерпретация геохимических данных гидротермальных систем. Изучение и использование геотермических ресурсов. М.: Мир. 1975. С. 272–299.
18. Ellis A. J., Mahon W. A. J. Chemistry and geothermal systems. Acad N. Y.. 1977. 392 p.
19. Aggarwala J. K., Sheppard D., Mezger K., Pernicka E. Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand // Chemical Geology. 2003. № 199. P. 331–342.