

Геохимические и гидрогеологические индикаторы формирования ASC-вод в постройках активных вулканов Тихоокеанского обрамления (обзор)

Калачева Е.Г., Таран Ю.А.

Geochemical and hydrogeological indicators of ASC-waters formation in edifices of active volcanoes of the Pacific Rim (review)

Kalacheva E.G., Taran Y.A.

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

e-mail: keg@kscnet.ru

В данном обзоре рассмотрены основные геохимические индикаторы формирования ультракислых ($\text{pH} < 3$) $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) (в зависимости от мольного отношения сульфат/хлор) вулканических вод (далее ASC-воды, Acid-Sulfate-Chloride waters), разгружающихся на вулканах островных дуг и континентальных окраин Тихоокеанского огненного кольца. Используются как опубликованные данные, так и собственные материалы.

Как известно, основной механизм формирования ASC-вод сводится к конденсации вулканических паров в близповерхностных условиях и/или растворение «кислых» магматических летучих (SO_4 , Cl , HF) в близповерхностных подземных водах с образованием смеси кислот. В случае конденсации магматических флюидов непосредственно над зоной восходящего потока и смешения их с метеорными водами, в кратерах вулканов образуются ультракислые озера. Если разгрузка подобных вод непосредственно над областью формирования невозможна, образуются латеральные потоки, движение которых направлено в сторону падения гидравлического градиента. В данном случае ASC-воды выходят на поверхность в виде преимущественно нисходящих, высокодебитных горячих и теплых ультракислых источников гипсометрически ниже, чем расположена область их формирования.

Большинство ASC-вод обнаружены и описаны в Японии и на Курильских островах [10]. В Индонезии ASC-воды связаны с вулканом Сирунг и его кратерным озером, с вулканами Папандайян и Кава Иджен. В Латинской Америке известны проявления на вулканах Невадо-дель-Руис, Пурасе и Галерас (Колумбия), на вулкане Эль-Чичон (Мексика), вулканах Поас (Коста-Рика) и Копауэ (Аргентина). Все эти места характеризуются влажным климатом, хорошо развитой гидрографической сетью и высоким уровнем грунтовых вод.

Геохимические индикаторы формирования ASC-вод

В таблице приведены средние значения общего химического состава 24 групп ASC-вод (по литературным и собственным данным).

Изотопный состав воды. Для большинства ASC-вод, имеющих относительно низкие концентрации хлора (< 3 г/л) изотопный состав близок к составу местных метеорных вод. Только для вод с высокими концентрациями хлор-ионов может наблюдаться одновременное утяжеление δD и $\delta^{18}\text{O}$ в направлении более или менее универсального изотопного состава магматической воды [10 и ссылки в ней]. Одним из наиболее ярких примеров являются источники вулкана Копауэ (Аргентина). В этих водах высокие содержания хлор-ионов, до 15 г/л, то есть такие же, как в конденсатах высокотемпературных вулканических газов [4, 11], а изотопный состав отражает процесс смешения между локальной метеорной и магматической водой [1]. Однако, для некоторых вулканических гидротермальных систем, изотопный состав вод указывает на более сложные процессы, чем простое смешение. Например, изотопный состав вод кратерного озера и источников вулкана Сирунг показывает значительное изотопное утяжеление за счет испарения и потери пара с поверхности озера [2].

Таблица. Химический (мг/л) и изотопный ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$ ‰) составы кислых $\text{SO}_4\text{-Cl}$ вод

	Вулкан	Год	t °C	pH	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al	Fe	S/Cl моль	$\delta^{34}\text{S-SO}_4$
Курильские острова															
1	Эбеко (В-Ю ист.)	2020	70	1.8	2089	1112	9.7	48.1	25	161	43.1	188	79.5	1.13	18.9
	Эбеко (Ручей № 1)	2021	89	1.4	8880	3192	84	225	113	381	161	505	251		
2	Кунтоминтар	2016	76	2.3	6083	1086	44	111	15	432	92	440	341	2.07	17.6
3	Синарка	2017	51	2.7	1538	2538	0.2	385	29.8	545	501	49.1	106	0.92	
4	Берга	2017	31	3.2	1074	548	3.3	192	23.4	339	155	20	4.4	0.72	
5	Три сестры	2017	45	2.3	1091	234	1.4	129	18	235	47	14	5.9	1.72	21.6
6	Баранский	2021	95	1.2	4865	1838	31	112	44.6	147	38	165	47	95.1	28.1
7	Менделеева (НМ)	2015	82	2.3	1085	1230	2.5	398	39	142	52	26	54	0.33	9.4
8	Головнина	2015	44	1.9	485	649	1.1	209	24	66	26	4.7	8.8	0.28	13
Япония															
9	Сиретоку	2013	92	1.3	4100	1500	35	230	34	350	196	124	98	1.01	
10	Атосанопури	1962	62	1.4	3375	1633		301	75	305	27			0.76	17.2
11	Тамагава	2000	98	1.4	930	2800	50	56	41	148	44	105	90	0.12	31
12	Зао	1980	47	1.4	4571	664	25	53	34	67	53	171	82	2.54	14.7
13	Кусатсу Ширане (оз.)	2003	26	1.2	1827	2482		23	15	94	24	141	83	0.27	34.7
	Кусатсу Ширане (ист.)	2003	95	1.6	1760	978		108	52	101	59	60	11.3	0.66	22.7
14	Сацума Иводзима	1990	60	1.6	7430	1847	10	603	166	314	58	710	120	1.49	17.6
Филиппины															
15	Канлаон	2014	75	2.7	287	431	5	253	39	30	4	5	21	0.25	-2.4
Индонезия															
16	Кава Иджен (оз.)	2009	36	0	64771	22115	1394	1141	1312	807	686	5792	2384	1.08	22.1
	Кава Иджен (ист.)	2009	34	0.4	45389	14587	226	882	983	778	557	4606	2528	1.15	18.2
17	Папандаян	2005	84	1.9	4386	631		140	23	284	170	106	1010	2.57	-0.3
18	Сирунг (оз.)	2008	42	0.4	24598	17510	722	220	137	1656	293	1804	879	0.52	13.2
	Сирунг (река)	2008	59	1.3	5903	2789	234	160	62	658	215	658	238	0.78	13.2
Мексика															
19	Эль Чичон (оз.)	1997	32	2.6	403	4430	0.02	1414	233	577	112	5.5	11.5	0.03	2.3
	Эль Чичон (ист.)	2004	58	2.2	590	10003	0.61	4830	488	1181	40	42	18	0.02	5.3
Коста-Рика															
20	Поас (оз.)	1990	49	1.1	59500	22100	1270	740	260	1120	780	2290	1240	0.99	14
	Поас (ист.)	1990	56	1.5	12000	5930	152	460	120	425	820	1740	1020	0.75	10
Колумбия															
21	Невадо дель Руис	1986	65	1.5	10610	1025	91	505	120	269	248	633	152	3.82	19.9
22	Галерас		27	2.0	4444	559	48	238	66	271	170			2.93	
23	Пурасе	2017	48	1.9	3356	1056	22	348	132	178	240	113	76	1.17	16.2
Аргентина															
24	Копауэ (оз.)	2005	32	0.8	10127	7164	864	290	181	636	232	878	327	0.52	14.2
	Копауэ (ист.)	2005	62	1.4	11988	7026	524	759	263	735	814	1510	672	0.63	14.5

Примечание. Пустые ячейки означают отсутствие данных. Данные в таблице из [10 и ссылки в ней].

Изотопный состав серы – является одним из важных факторов изучения условий формирования ASC-вод. В случае растворения в воде вулканического SO_2 происходит рекомбинация с образованием растворенного и газообразного H_2S , элементарной серы – S и растворенного бисульфата – HSO_4^- . В работе [7] экспериментальным путем измерены параметры изотопного фракционирования $\text{H}_2\text{S-S-HSO}_4$ в этой реакции. В температурном интервале 150-300 °C сера бисульфата оказывается на 6-8 ‰ тяжелее серы исходного SO_2 . Если принять $\delta^{34}\text{S-SO}_2 = +6 \pm 3$ ‰ (изотопный состав островодужной серы) [6], то после рекомбинации SO_2 в водном растворе образующийся би(сульфат) будет иметь $\delta^{34}\text{S} = +13 \pm 3$ ‰. Примерно такой изотопный состав серы сульфата наблюдается в большинстве ультракислых вулканогидротермальных систем (таблица).

Другие процессы, такие как гидролиз элементарной серы или приповерхностное окисление сероводорода, могут утяжелять или облегчать $\delta^{34}\text{S}$. В случаях смешения кислых сульфатных вод с нейтральными, содержащими низкие концентрации SO_4 , или при приповерхностном окислении сероводорода, разгружающегося вместе с Na-Cl-водой, изотопный состав серы сульфата легкий (-5‰ - $+5\text{‰}$), поскольку при окислении сероводорода фракционирования практически нет [3]. Пример такого окисления сероводорода можно найти в работе по геохимии геотермальной системы Канлаон (о. Негрос, Филиппины) ($\delta^{34}\text{S-SO}_4 = -2.5\text{‰}$) [8]. При гидролизе серы фракционирование между образовавшимся сульфатом – продуктом гидролиза – и элементарной серой составляет от 30 ‰ (при 200 °C) до 20 ‰ (при 300 °C) [9]. Поэтому в сформированных по такому сценарию водах, сульфат изотопно тяжелый – выше 30 ‰. Такой механизм возможен, например, на источниках «Голубые озера» вулкана Баранского (о. Итуруп, Курильские острова).

Химический состав вод. В дополнение к изотопному составу серы и воды, индикатором формирования вулканических ASC-вод может быть их химический состав. Для большинства из них характерно молярное отношение сульфата к хлору ~ 1 (таблица). Однако, только по отношению SO_4/Cl трудно предложить механизм образования анионного состава, поскольку сера теряется при подъеме воды к поверхности или вблизи поверхности как следствие осаждения сульфатных минералов: алунитов, ярозита, ангидрита и гипса. Конечное отношение SO_4/Cl также зависит от отношения вода/порода. Чем выше отношения вода/порода, тем больше отношения SO_4/Cl , при этом низкие отношения обеих величин должны сопровождаться повышением pH [5].

Характерной особенностью высокотемпературных вулканических газов служат также высокие концентрации HF. Согласно [11], островодужные газы характеризуются молярным отношением Cl/F, равным 11 ± 4 . Концентрации фтор-ионов в ASC-водах варьируют в широких пределах, от единиц до тысячи мг/л. Верхне-Юрьевские источники, источники Тамагава, кислые воды вулканов Невадо дель Руис и Пюрасе в Колумбии, а также ASC-воды, связанные с кратерными озерами Поас и Копауэ, имеют высокие концентрации фтора и низкие отношения Cl/F. Таким образом, этот показатель может служить одним из сильных индикаторов непосредственного магматического вклада в формирование ASC-вод.

Катионный состав ASC-вод в некоторых случаях также может служить индикатором их формирования. Ультракислые воды, как правило, почти полностью растворяют породу, и соотношение основных катионов близко к таковому во вмещающей породе. Концентрации алюминия и железа очень чувствительны к pH: воды с $\text{pH} > 2.5$ резко обедняются этими компонентами (таблица). При смешении ASC вод с хлоридно-натриевыми водами увеличиваются относительные концентрации натрия (+калий).

Гидрогеологические аспекты формирования ASC-вод. Формирование ультракислых вулcano-гидротермальных систем в большой степени связано со специфической структурой вулканических аппаратов, а также с локальными гидрогеологическими особенностями. Основные критерии формирования таких систем сводятся к следующему: 1) в постройке вулкана должен существовать источник магматических газов, SO_2 и HCl, растворение которых в грунтовых водах дает ультракислые растворы, то есть приводит к образованию гидротермальной системы (гидротермального резервуара) в предвершинной части вулкана; 2) наличие специфической структуры проницаемости вулканической постройки, например, чередование проницаемых и непроницаемых зон (лавовые потоки – пирокластика); 3) отсутствие длительного взаимодействия с вмещающими породами; 4) значительный гидравлический градиент, обеспечивающий латеральный поток образовавшегося кислого раствора; 5) достаточно короткое время водообмена в системе; 6) климат с достаточно высоким количеством осадков. Другими словами, это должна быть «проточная» система с высокой скоростью оттока.

Заключение

Представлены данные о химическом составе более 20 систем кислых сульфатно-хлоридных термальных (ASC) вод, разгружающихся на склонах вулканов в различных вулканических регионах мира. Основными геохимическими индикаторами формирования ASC-вод являются: 1) изотопный состав воды; 2) изотопный состав серы; 3) анионный состав. Для большинства ASC-вод, имеющих относительно низкие концентрации хлора (<3 г/л), изотопный состав воды (δD и $\delta^{18}O$) близок к составу местных метеорных вод. Только для вод с высокими концентрациями хлор-ионов может наблюдаться одновременное утяжеление δD и $\delta^{18}O$ в направлении изотопного состава магматической воды. Изотопный состав серы указывает на процессы формирования сульфата в ASC-водах. Значения $\delta^{34}S < 5 \text{ ‰}$ указывают на окисление сероводорода. Если же $\delta^{34}S$ близок к 15 ‰, то более вероятно рекомбинация магматического SO_2 . В случае же формирования состава ASC-вод за счет взаимодействия с англизированной породой, изотопный состав серы сульфата может находиться в широких пределах, но поскольку такая порода может содержать значительное количество элементарной серы, наиболее вероятно, что $\delta^{34}S > 15 \text{ ‰}$.

Наиболее сильным геохимическим индикатором формирования ASC-вод является соотношение Cl/F.

Появление ультракислых вод в большой степени связано со специфической структурой вулканических аппаратов, а также с локальными гидрогеологическими особенностями. Основным критерием является то, что это должна быть «проточная» система с высокой скоростью оттока.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-17-00016.

Список литературы

1. *Agusto M., Varekamp J.* The Copahue volcanic-hydrothermal system and applications for volcanic surveillance // Tassi F., Vaselli O., Caselli A. (Eds.). Copahue Volcano. Springer, 2016. P. 199-238.
2. *Caudron C., Bernard A., Murphy S. et al.* Volcano hydrothermal system and activity of Sirung volcano (Pantar Island, Indonesia) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2018. V. 357. P. 186-199. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.04.011>
3. *Delmelle P., Bernard A.* The remarkable chemistry of sulfur in hyper-acid crater lakes: a scientific tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe / Rouwet D., Christerson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). Volcanic Lakes. Springer, 2015. P. 239-259.
4. *Giggenbach W.F.* Chemical composition of volcanic gases / Scarpa R., Tilling R.I. (Eds.). Monitoring and Mitigation of Volcanic Hazards. Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 221-256.
5. *Hedenquist J.W., Taran Y.* Modeling the formation of advanced argillic lithocaps: volcanic vapor condensation above porphyry intrusions // Economic Geology. 2014. V. 108. P. 1523-1540.
6. *Kagoshima T., Sano Y., Takahata N. et al.* Sulfur geodynamic cycle // Scientific Reports. 2015. V. 5. Art. 8330.
7. *Kusakabe M., Komoda Y., Takano B., Abiko T.* Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: implications for the $\delta^{34}S$ variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2000. V. 97 (1). P. 287-307. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(99\)00161-4](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00161-4)
8. *Maximo R.P.R., Bernard A., Maussen K. et al.* Geochemical studies of thermal waters from Kanlaon Volcano, Negros Island, Philippines // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2019. V. 374. P. 39-51. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.02.014>
9. *Robinson B.W.* Sulfur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures // Earth and Planetary Science Letters. 1973. V. 18. P. 443-450.
10. *Taran Y., Kalacheva E.* Acid sulfate-chloride volcanic waters; Formation and potential for monitoring of volcanic activity // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2020. V. 405. Art. 107036. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.107036>
11. *Taran Y., Zelenski M.* Systematics of water isotopic composition and chlorine content in arc-volcanic gases / The Role of Volatiles in the Genesis, Evolution and Eruption of Arc Magmas. Geological Society, London, Special Publications. 2014. P. 410-432.