На правах рукописи

Калачева Елена Геннадьевна

УЛЬТРАКИСЛЫЕ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫЕ ВОДЫ ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

г. Новосибирск - 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИВиС ДВО РАН), г. Петропавловск-Камчатский.

Научный консультант:

Таран Юрий Александрович,

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории постмагматических процессов Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский).

Официальные оппоненты:

Кулаков Иван Юрьевич,

Профессор Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», доктор-геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН (г. Москва).

Бычков Андрей Юрьевич,

доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор РАН, заведующий кафедрой геохимии (Геологический факультет) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва).

Шевко Елизавета Павловна,

доктор геолого-минералогических наук, научный сотрудник Лаборатории прогнозно-металлогенических исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева (г. Новосибирск).

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН) (г. Владивосток)

Защита состоится «30» апреля 2025 года в 10 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.050.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д.3.

Отзыв в одном экземпляре, оформленный в соответствии с требованиями Минобрнауки России, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3, Гаськовой О.Л. Тел./факс: +7 (383) 373-03-28; +7(383) 373-05-61 e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИГМ СО РАН: https://www.igm.nsc.ru/index.php/obrazov/dissovety/d-003-067-02/zashchity

Автореферат разослан « 24 » марта 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.050.02, д.г.-м.н. О.Л. Гаськова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Одной из актуальных проблем в рамках современного понимания строения и динамики мантии, движения литосферных плит, формирования земной коры, эволюции гидросферы и атмосферы является проблема круговорота элементов в зонах субдукции. Магматические и вулканические процессы при этом становятся одними из ключевых факторов быстрого (в геологическом масштабе времени) перераспределения элементов между мантией и внешними оболочками Земли. Подъем магматического тела к поверхности и/или его кристаллизация приводят к снижению растворимости летучих, присутствующих в расплаве. Высвободившиеся летучие (дегазация) образуют высокоминерализованные флюиды, отражающие состав высокотемпературных (>800°C) магматических газов (H_2O, CO_2, SO_2, H_2S, HCl, HF и HBr) [Symonds, Reed, 1993; Taran et al., 1995; Giggenbach, 1997; Aiuppa, 2009; Scott et al., 2015; Tsuchiya et al., 2016; Hedenquist et al., 2018; Amanda et al., 2022]. Многочисленные исследования [Иванов, 1961, 1965; Аверьев, 1966; White, 1957; Ellis, Machon, 1977, Giggenbach, 1992, 1997; обзор Hedenquist, 1995 и многие другие], основанные на геохимических и изотопных данных, показывают, что магматический флюид при подъеме к поверхности взаимодействует с подземными водами. В результате формируется гидротермальная система, которая выносит растворенное в воде или газовой фазе вещество вмещающих пород и питающих вулканы магм на поверхность Земли. Признаками наличия гидротермальной системы в недрах вулкана являются разнообразные по химическому составу и температуре термальные источники, расположенные в кратерах, на склонах и у подножий вулканических построек.

Один из наиболее специфических типов термальных вод, распространенных в областях активного вулканизма, представлен ультракислыми (pH < 3) SO_4-Cl или Cl-SO_4 (в зависимости от мольного отношения сульфат/хлор) вулканическими водами. Их формирование происходит в результате конденсации кислых магматических газов (SO_2, HCl и HF) в подземных водах в близповерхностных условиях. Встречаются такие воды в виде кратерных озер и термальных источников, расположенных вблизи эруптивных центров, где сосредоточена разгрузка магматических летучих компонентов на поверхности (кратеры вулканов, экструзивные куполы и др.).

Согласно терминологии, предложенной в 1950-е годы В.В. Ивановым [Иванов, 1957, 1960], такие воды в советской литературе назывались «фумарольные термы глубинного формирования». В последнее время появился новый термин – ASC-воды (Acid Sulfate Cloride) [Rowe et al., 1995; Kempter, Rowe, 2000; Taran, Kalacheva, 2020].

Интерес к ультракислым водам связан с тем, что они являются продуктом «очистки» («scrubbing») вулканических газов. Это делает их потенциальным инструментом для мониторинга вулканической активности [Giggenbach, Glover, 1975; Rowe et al., 1992; Symonds et al., 2001; Christenson et al., 2010; Rouwet et al., 2014; Shinohara et al., 2015; Agusto, Varekamp, 2016 и другие]. Кроме того, в этих водах концентрируются металлы за счет растворения как магматических

летучих соединений, так и вмещающих пород. Поэтому изучение геохимии АСС-вод позволяет понять процессы формирования эпитермальных рудных месторождений [Власов, 1971; Зеленов, 1972; Никитина Л., 1978; Никитина И., 1988; Henley, Ellis, 1983; Brantley et al., 1987; Hedenquist et al., 1994, 2018; Hedenquist, Taran, 2013 и другие]. В то же время, ультракислые кратерные озера и термальные источники содержат ряд элементов в концентрациях, превышающих установленные нормы качества поверхностных вод, что приводит к загрязнению речных и морских бассейнов [Sriwana et al., 1998; Kikawada et al., 2008; van Hinsberg et al., 2010, 2017; Palmer et al., 2011; Kikawada, 2022 Yudiantoro et al., 2022 и другие]. И, наконец, скорость химической эрозии вулканических построек многократно увеличивается за счет взаимодействия с ультракислыми водами [Rad et al., 2007, 2011, 2013; Schopka et al., 2011; Rive et al., 2013; Kalacheva et al., 2019 и другие].

Курильская вулканическая дуга, одно из звеньев Тихоокеанского огненного кольца, представляет собой один из наиболее интересных объектов для изучения геохимии термальных вод, баланса магматических летучих и химической эрозии в областях активного вулканизма. Здесь расположены 38 действующих вулканов, многие из которых содержат мощные гидротермальные системы, включая системы, характеризующиеся наличием АСС-вод.

Объектами исследования являются ультракислые ($pH \leq 3$) воды SO_4-$Cl(Cl\text{-}SO_4)$-состава (АСС-воды) Курильских островов.

Цель работы. Выявление геохимических особенностей ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод Курильских островов для оценки гидротермального выноса магматических летучих и интенсивности химической эрозии.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

- ✓ Сделать обзор наиболее изученных вулкано-гидротермальных систем мира с горизонтами АСС-вод, рассмотреть основные модели их формирования.
- ✓ Выполнить унифицированное геохимическое описание вулкано-гидротермальных систем Курильских островов, содержащих АСС-воды.
- ✓ Классифицировать АСС-воды Курильских островов с привлечением данных по другим системам мира, используя основные геохимические индикаторы (изотопный и макроэлементный составы).
- ✓ Определить особенности элементного состава в отдельных группах ультракислых вод, используя коэффициенты переноса элементов и поведение редкоземельных элементов.
- ✓ Оценить возможность использования соотношений SO_4/Cl и изотопного состава (δD и $\delta^{18}O$) в АСС-водах в качестве индикатора отклика гидротермальной системы на вулканическую активность (на примере вулкана Эбеко, о. Парамушир).
- ✓ Количественно оценить гидротермальный вынос магматических летучих с АСС-водами Курильских островов.

✓ Количественно оценить интенсивность химической эрозии вулканических построек с учетом вклада в этот процесс ультракислых вод (на примере островов Парамушир и Шиашкотан).

✓ Создать базу гидрохимических данных по термоминеральным водам Курильских островов.

Фактический материал и личный вклад автора. Диссертационная работа основана на материалах многолетних полевых исследований, проводимых лабораторией постмагматических процессов и лабораторией геотермии Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (ИВиС ДВО РАН) на Курильских островах. Экспедиционные исследования проводились под руководством и/или при непосредственном участии автора. Основной массив данных был получен в рамках тем НИР ИВиС ДВО РАН, а также в ходе реализации и при финансовой поддержке грантов РНФ № 15-17-20011 (ответственный исполнитель и координатор) и № 20-17-00016 (руководитель), проекта РФФИ № 20-05-00517 (руководитель).

При подготовке диссертации использованы фондовые материалы ИВиС ДВО РАН, Камчатского и Сахалинского территориальных фондов геологической информации. Учитываются результаты работ, выполненных различными научными коллективами по теме исследования и опубликованных в открытых печатных изданиях.

Научная новизна работы. 1. Впервые сделано унифицированное геохимическое описание вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ASC-вод Курильских островов, основанное на современных аналитических данных. 2. Впервые, используя геохимические индикаторы, включая изотопный и химический состав (макро- и микроэлементы), проведена классификация ультракислых SO_4-Cl (Cl-SO_4) термальных вод региона. 3. На основе данных многолетнего мониторинга химического состава ультракислых вод впервые выявлены гидрохимические предвестники активизации вулкана Эбеко (о. Парамушир). 4. На основе измерения расходов водотоков, дренирующих термальные площадки с разгрузками ASC-вод, впервые рассчитаны объемы выноса магматических летучих компонентов для вулкано-гидротермальных систем Курильских островов. 5. Впервые оценены химическая эрозия вулканических построек островов Парамушир и Шиашкотан с участием ультракислых вод и объем поступления петрогенных элементов в Охотское море и Тихий океан с кислыми речными водами.

Теоретическая значимость. Данные по отклику химического состава ASC-вод на вулканическую активность имеют большое значение для определения стратегии геохимического мониторинга состояния активных вулканов. Детальное изучение геохимии и гидрологии термальных вод позволит получить новые данные о геотермальном потенциале Курильских островов, дополнить сведения о современных процессах минералообразования в областях активного вулканизма. Количественные оценки выноса магматических летучих и породообразующих компонентов ультракислыми термальными водами будут полезны для расчета геохимических циклов элементов в зонах субдукции. Количественные оценки скорости химической эрозии пород ASC-водами

необходимы для прогноза устойчивости вулканических построек и оценки риска оползневых процессов.

Практическая значимость. Полученные данные могут быть использованы при построении гидрогеологических карт Курильских островов разных масштабов, для экологических оценок состояния поверхностных вод региона. Созданная для широкого круга пользователей геоинформационная система по термоминеральным водам Курильских островов будет полезна при уточнении рекреационных ресурсов Сахалинской области и составлении туристических маршрутов на отдельные острова.

Методы и подходы. Диссертационное исследование содержит комплекс методов, включая экспедиционные и аналитические работы, геохимическую интерпретацию полученных данных, детально изложенных в Главе 2.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гидротермальные системы Курильских островов, характеризующиеся наличием горизонтов ультракислых SO_4-Cl или Cl-SO_4 (ASC) вод, связаны с активными вулканами, характеризующимися сложным строением и фреатической/фреато-магматической деятельностью. В зависимости от условий фильтрации и разгрузки выделены три группы ASC-вод: (а) классические, состава (Al-Fe-SO_4-Cl), (б) разбавленные грунтовыми водами (Ca-Cl-SO_4(SO_4-Cl)) и (в) смешанные с глубинными термальными водами (Na-Cl-SO_4). Эти группы различаются по pH, температуре, минерализации и отношениям SO_4/Cl/F и (Na+K)/(Ca+Mg)/(Al+Fe).

2. Каждая из групп ASC-вод Курильских островов характеризуется определенным набором микроэлементов, распределением коэффициентов переноса (обогащения) и поведением редкоземельных элементов. Воды классического типа обогащены летучими элементами (B, As, Se, Te, Cd, Pb, Ge, Tl). Высокозарядные и крупноионные литофильные, а также редкоземельные элементы имеют в этих водах коэффициенты переноса близкие к единице, что соответствует их полному переходу из породы в раствор. Для разбавленных вод характерны низкие (меньше единицы) коэффициенты переноса большинства элементов за счет осаждения минералов по пути фильтрации вод, а в распределении РЗЭ происходит одновременное обеднение легкими и тяжелыми элементами с незначительным минимумом Eu. Смешанные воды максимально обогащены летучими (B, Zn, Se, Cd и As, Te), а также редкими щелочными элементами (Li, Rb, Cs), обеднены в отношении легких РЗЭ.

3. В начальный период магматической активности вулкана Эбеко (2016 г. – настоящее время) произошло увеличение абсолютных концентраций анионов в термальных сульфатно-хлоридных водах с одновременным ростом отношения SO_4/Cl и изменением изотопного состава. Выявленные эффекты предваряют начало извержения, что связано с коротким временем водообмена в системе. Полученные результаты позволяют рассматривать данный тип вод как потенциально полезный объект для геохимического мониторинга вулканической деятельности.

4. Ежесуточно реками, дренирующими очаги разгрузки ультракислых вулкано-гидротермальных систем Курильских островов, в Тихий океан и

Охотское море выносится 230 ± 30 тонны хлора и 360 ± 50 тонны серы. Измеренный гидротермальный поток магматических летучих (Cl и S) вдоль островов неравномерен, но сопоставим с измеренным выносом магматических газов (HCl и SO_2) фумаролами активных вулканов региона и должен учитываться при расчетах баланса летучих в зонах субдукции.

Достоверность полученных результатов подтверждается: 1) качественным фактическим материалом, полученным непосредственно автором; 2) использованием современного высокоточного оборудования в сертифицированных аналитических лабораториях; 3) апробацией основных положений на различных российских и международных совещаниях и конференциях; 4) публикациями в рецензируемых российских и международных периодических изданиях; 5) выполнением работ в ходе реализации грантов ДВО РАН, РФФИ и РНФ; 6) дипломом лауреата премии ДВО РАН имени выдающихся ученых Дальнего Востока России.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертационной работы были представлены и обсуждались на совещаниях, конференциях, симпозиумах различного уровня: Международном геотермальном конгрессе (World Geothermal Congress) (2005, 2015, 2021 гг.); Ассамблее Американского геофизического союза (American Geophysical Union) (2015, 2017 гг.); Ассамблее Европейского союза наук о Земле (European Geosciences Union) (2015, 2017, 2018 гг.), Конференции Гольдшмидта (Goldschmidt) (2016 г.), Международном симпозиуме «Взаимодействие вода-порода» (2019 г.); Всероссийском совещании по подземным водам востока России с международным участием (2018, 2021). Всероссийской научной конференции с международным участием «Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа» (2019, 2022 гг.), Ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога (2011, 2013, 2015-2022 гг.), и ряде других научных мероприятий.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 74 работы, в том числе 28 статей в российских и международных изданиях из перечня ВАК, находящихся в базах данных Scopus и Web of Science. Статьи написаны в соавторстве со специалистами, которые не имеют возражений против защиты представленной диссертационной работы.

Финансовая поддержка. Экспедиции и лабораторные исследования были выполнены благодаря инициативным грантам ДВО РАН, РНФ и РФФИ, в реализации которых автор диссертации выступала руководителем или ответственным исполнителем. Основные финансовые активы были обеспечены грантами РНФ № 15-17-20011 «Геохимия и баланс летучих в зонах субдукции на примере Курильской островной дуги» (2015-2017 гг.) и № 20-17-00016 «Роль термальных вод в выносе магматических летучих и химической эрозии вулканических островов (на примере Курильской островной дуги)» (2020-2022 гг.).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, насчитывающего 428 наименований

отечественных и зарубежных изданий. Материал диссертации изложен на 300 страницах, иллюстрирован 119 рисунками, содержит 43 таблицы.

Благодарности. В диссертации представлены материалы, полученные автором на протяжении двадцати лет. В этот период большая поддержка оказывалась людьми разных специальностей. Автор благодарит друзей и коллег, с которыми работала все это время в стенах ИВиС ДВО РАН и за его пределами, с которыми прошла маршрутами по самым неизведанным местам Курильских островов.

Автор благодарна за постоянную поддержку и ценные советы директору Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН члену-корреспонденту РАН А.Ю. Озерову.

Искреннюю признательность за обсуждение направления исследований и полученных результатов, плодотворное сотрудничество в ходе отдельных экспедиций и при подготовке совместных публикаций автор выражает научному консультанту д.г.-м.н. Ю.А. Тарану.

За постоянную поддержку, понимание, заботу и неоценимую помощь в быту, на работе и в экспедициях автор безмерно благодарна своей семье – мужу Л.А. Пташинскому и детям – Ивану, Павлу, Роману и Елизавете.

Огромную признательность автор адресует д.г.-м.н. С.Н. Рычагову, с легкой руки которого диссертант впервые в 2001 г. оказалась на о. Парамушир, за многолетнее плодотворное сотрудничество в рамках тем научно-исследовательских работ.

Автор благодарна:

- заведующему лабораторией постмагматических процессов (до 2016 г.), д.г.-м.н. Г.А. Карпову – за ценные советы, поддержку и одобрение всех начинаний диссертанта; Е.В. Волошиной и Т.А. Котенко – за постоянный отклик на все идеи диссертанта, за все проведенные вместе полевые сезоны, за радость совместных открытий неизведанных мест на Курильских островах, за помощь организационного и общего характера; А.А. Долгой за реализацию идеи создания базы данных по термоминеральным водам Курильских островов; А.Ф. Сашенковой за помощь в технической редакции текста диссертации и автореферата.

Искренне признательна за постоянную поддержку и желание продолжать работу, невзирая на все возникавшие сложности, как природного, так и бытового характера, коллегам по экспедиционным работам на Курильских островах – Л.В. Котенко, Д.В. Мельникову, Д.Ю. Кузьмину, И.А. Бойковой, К.В. Тарасову; за помощь технического характера, выполнение отдельных видов аналитических работ сотрудникам лаборатории постмагматических процессов Н.П. Богатко и В.О. Истоминой, Д.Ю. Эрдниевой, коллективу Аналитического центра ИВиС ДВО РАН и лично заведующей центром Е.В. Карташевой.

Отдельные слова благодарности автор выражает командам морского экспедиционного судна «Афина», катеров «Ашура» и «Ларга»; сотрудникам ФГБУН Государственный природный заповедник «Курильский», лично Е.В. Линник и А.В. Яковлеву.

ГЛАВА 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАКИСЛЫХ SO_4-Cl (Cl-SO_4) ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД

1.1. Модели формирования вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ASC-вод

Формирование вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ASC-вод в большой степени связано со специфической структурой вулканических аппаратов, а также с локальными гидрогеологическими особенностями. Эти воды формируются за счет взаимодействия восходящего потока магматических газов (SO_2, HCl, HF) с подземными водами в приповерхностных условиях. Преобладающими процессами при этом являются окислительно-восстановительная диспропорция поглощенного водой SO_2 и диссоциация H_2SO_4 и HCl до сульфат- и хлорид-ионов, соответственно [Iwasaki, Ozawa, 1960; Sakai, Matsubaya, 1977; Kusakabe, Komoda, 1992; Giggenbach, 1997; Hedenquist, Taran, 2013]. В результате, при температуре менее 300°C образуется соляно-серный раствор с pH < 1, способный выщелачивать большинство компонентов из породной матрицы [Hedenquist, 1995].

Основными критериями формирования таких систем являются [Delmelle et al., 2000, 2015; Hedenquist et al., 2000; Taran, Kalacheva, 2020]: наличие проводника магматических газов; непродолжительное время водообмена в системе и, соответственно, время взаимодействия с вмещающими породами; высокое количество осадков, обусловленное региональным климатом. Другими словами, это должна быть «проточная» система с достаточно высокой скоростью фильтрации.

Образование кратерных озер с ультракислой водой сульфатно-хлоридного состава описывает модель «тепловой трубы», предложенная при изучении гидротермальной системы вулкана Руапеху (Новая Зеландия) [Christenson, Wood, 1993; Christenson et al., 2010, 2017] и примененная для других схожих систем мира [Shinohara et al., 2015; Laiola et al., 2017 и др.]. Она подходит для локальных вулкано-гидротермальных систем, пространственно ограниченных областью, близкой к подводящим магматическим каналам, заполненной раздробленным материалом фреатических/фреато-магматических извержений и окруженной более плотными породами постройки вулкана. Одним из ярких примеров такой системы на Камчатке является гидротермальная система, связанная с вулканом Малый Семячик, активный кратер которого заполнен ультракислым озером [Влодавец и др., 1948; Горшков и др., 1975; Гавриленко, 2004; Калачева и др., 2022; Taran et al., 2021 и др.].

Гидротермальные системы, приуроченные к постройкам активных андезитовых вулканов и разгружающиеся в виде источников, имеют более сложную структуру [Henly, Ellis, 1983; Hedenquist, Lowenstern, 1994; Hedenquist et al., 2000; Ohba et al., 2019; Sasaki, Tsuchiya, 2023 и др.]. Существование водоносных горизонтов с ультракислым кипящим раствором под фумарольными полями вулканов подтверждается своеобразной фумарольной активностью.

Например, фумаролы вулкана Эбеко (о. Парамушир), характеризующиеся низкими температурами (100-130°C), имеют высокие содержания HCl (>0.1 моль%), что связано с переходом HCl в пар при кипении ультракислого раствора с высоким содержанием растворенной HCl_{aq} [Kalacheva et al., 2016]. Геофизические исследования вулканов с таким типом фумарольной активности, в частности, определение распределения удельного сопротивления пород вулканических построек под дном кратеров, показывают расположенные близко к поверхности слои с низким удельным сопротивлением, которые интерпретируются как гидротермальные резервуары и каналы [Панин и др., 2010; Бортникова и др., 2013; Byrdina et al., 2018; Matsunada et al., 2020 и др.].

1.2. Вулкано-гидротермальные системы мира с горизонтами ASC-вод (обзор)

Абсолютное большинство ультракислых SO_4-Cl (Cl-SO_4) вод приурочено к вулканам зон субдукции, расположенным на континентальных окраинах и островных дугах. Максимальное количество их выходов выявлено в Японии [Kimbara, Sakaguchi, 1989; Sasaki, 2018] и в России (Курильские острова) [Мархинин, Стратула, 1977; Чудаев, 2003; Бортникова и др., 2013; Жарков, 2014; Калачева и др., 2015, 2017, 2021; Kalacheva et al., 2015, 2016; Taran, Kalacheva, 2020 и др.].

На п-ве Камчатка в настоящее время существует один активный вулкан (Малый Семячик), кратер которого заполняет одно из наиболее глубоких кратерных озер мира с ультракислой (pH < 1) минерализованной (>20 г/л) водой сульфатно-хлоридного состава [Слезин и др., 1971; Горшков и др., 1975; Гавриленко, 2004; Калачева и др., 2022; Taran et al., 2021 и др.].

Источники и кратерные озера с ASC-типом вод встречаются в Индонезии [Pasternack, Varekamp, 1994; Delmelle, Bernard, 2000; Sriwana et al., 2000; Mazot et al., 2008; Varekamp, 2015; Caudron et al., 2018 и др.], в Новой Зеландии [Hurst et al., 1991; Hurst, Vandemeulebrouck, 1996; Christenson et al., 2017 и др.], в Латинской Америке (Аргентина, Колумбия, Сальвадор, Коста-Рика, Мексика) [Rowe, Brantley, 1993; Martinez et al., 2000; Taran et al., 2008; Varekamp, 2008; Taran, Peiffer, 2009; Colvin et al., 2013; Agusto, Varekamp, 2016; Federico et al., 2017; Inguaggiato et al., 2020; Pappaterra et al., 2023].

Наиболее полный обзор материалов по ультракислым вулканическим водам мира, представленным термальными источниками, сделан в статье [Taran, Kalacheva, 2020], значительный объем данных по кратерным озерам собран в коллективной монографии [Volcanic lakes, 2015].

ГЛАВА 2. ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

2.1. Общая характеристика Курильских островов

В состав Большой Курильской гряды входят более 50 островов, самые крупные из них – Итуруп, Парамушир, Кунашир и Уруп. Они сложены вулканогенными, вулканогенно-осадочными и интрузивными породами миоцен-четвертичного возраста. Наиболее распространены четвертичные, включая современные, вулканогенные образования, фундаментом которых служат неогеновые толщи. Вулканические постройки крупных островов сливаются своими основаниями, образуя хребты, вытянутые вдоль островов, или разделены низменными перешейками с морскими террасами. Малые острова представляют собой в разной степени эродированные одиночные вулканы.

Состав пород Курильских островов представлен основными и кислыми вулканитами. С юга на север происходит сокращение доли дацитов с практически полным отсутствием риолитов среди продуктов четвертичного вулканизма в пределах о. Парамушир (по сравнению с островами Итуруп и Кунашир) [Мартынов и др., 2010]. Средневзвешенное содержание SiO_2 в лавах островов составляет 57.25 %, что близко к границе андезибазальтов и андезитов [Федорченко и др., 1989]. Авторами цитируемой работы показано, что все группы вулканических пород характеризуются однообразным набором породообразующих минералов. Основные породы (базальты и андезибазальты) содержат крупные вкрапленники основного плагиоклаза, присутствует магнезиальный оливин. Для андезитов характерен двупироксеновый парагенезис минералов. В основной массе этих пород преобладают плагиоклаз и пироксен. Кислые породы (дациты и риолиты) представлены лейкократовыми образованиями, во вкрапленниках которых присутствуют плагиоклаз и кварц. Темноцветная часть представлена пироксенами, а в основной массе преобладает ультракислое (до 75 % SiO_2) вулканическое стекло.

Большинство активных вулканов характеризуются интенсивной сольфатарной и гидротермальной деятельностью. История изучения термальных вод Курильских островов подробно освещена в тексте диссертации. Основными обобщающими работами являются монографии [Мархинин, Стратула, 1977; Чудаев, 2003; Бортникова и др., 2013; Жарков, 2014].

2.2. Методы исследования

Экспедиционные работы. Гидрохимические исследования на отдельных Курильских островах выполнялись в ходе летних экспедиционных работ. Основной объем данных получен в период с 2005 по 2023 гг. С островами Парамушир, Итуруп и Кунашир существует регулярное транспортное сообщение. Исследования на других островах (Шиашкотан, Кетой, Уруп)

проводились с использованием арендованных морских судов. Наиболее масштабная экспедиция состоялась в июле-августе 2016 г. на судне «Афина», вмещающем до 20 пассажиров [Таран, Калачева, 2016]. Другие морские экспедиции проходили с использованием маломерных судов [Калачева, 2020, 2021, 2022].

В ходе полевых работ, в первую очередь, были опробованы все термальные источники с pH < 4. В местах отбора проб проводилось измерение pH, температуры и минерализации воды. Пробы на макрокомпонентный анализ отбирались в пластиковые бутылки объемом 0.5 л, а для определения микроэлементов пробы фильтровались в пробирки емкостью 50 мл. Для отбора глубинных проб из оз. Кипящее (о. Кунашир) использовался батометр объемом 1 л. Учитывая низкий природный pH исследуемых вод, дополнительное подкисление проб не проводилось.

Аналитические работы. Определение макрокомпонентов в водных пробах осуществлялось в Аналитическом центре и в Лаборатории постмагматических процессов ИВиС ДВО РАН. Определение концентраций основных катионов и анионов (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Al^{3+}, $Fe_{общ}$ B и SiO_2) выполнено стандартными методами. Определение микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) проводилось в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН (г. Москва), в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа Дальневосточного геологического института (ДВГИ) ДВО РАН (г. Владивосток). Изотопный состав проб воды ($\delta^{18}O$ и δD) проанализирован в ИВиС ДВО РАН и в ДВГИ ДВО РАН.

Геохимическая интерпретация данных. Для изучения геохимических особенностей и условий формирования химического состава кислых сульфатно-хлоридных вулканических вод использован набор диаграмм на основе данных о химическом и изотопном составе. Для подготовки иллюстраций, графического отображения геохимических данных и интерпретации результатов использованы лицензионные программные пакеты OriginPro2024 и CorelDraw21.

Создание базы данных. Для систематизации и анализа накопленного объема данных, как опубликованных, так и находящихся в архиве диссертанта, создана специализированная геоинформационная система (ГИС) «Термоминеральные воды Курильских островов», доступная по прямой ссылке: https://kamkursprings.nextgis.com/resource/28/display?panel=layers и на геопортале ИВиС ДВО РАН http://geoportal.kscnet.ru/maps.php. Автором идеи, а также правообладателем геоинформационной системы является диссертант. Все техническое сопровождение (разработка оболочек, слоев, формирование подложек и др.) обеспечивает старший научный сотрудник ИВиС ДВО к.ф.-м.н. А.А. Долгая [Долгая, Калачева, 2024]. В систему загружено ~ 1 500 точек с данными, включая геохимическую информацию не только об ASC-водах (хотя они и несут ключевое значение), но и о других типах термопроявлений, встречающихся на Курильских островах. В систему включены также результаты опробования поверхностных вод (рек, ручьев, озер), выполненного в ходе экспедиционных работ в разные годы.

2.3. Вулкано-гидротермальные системы с горизонтами ASC-вод

По результатам анализа материалов собственных многолетних работ, опубликованных данных, а также косвенных показателей выявлено [Калачева, 2022], что на островах Курильской дуги существуют не менее 12 вулкано-гидротермальных систем, характеризующихся наличием горизонтов ASC-вод (Рисунок 2.1).

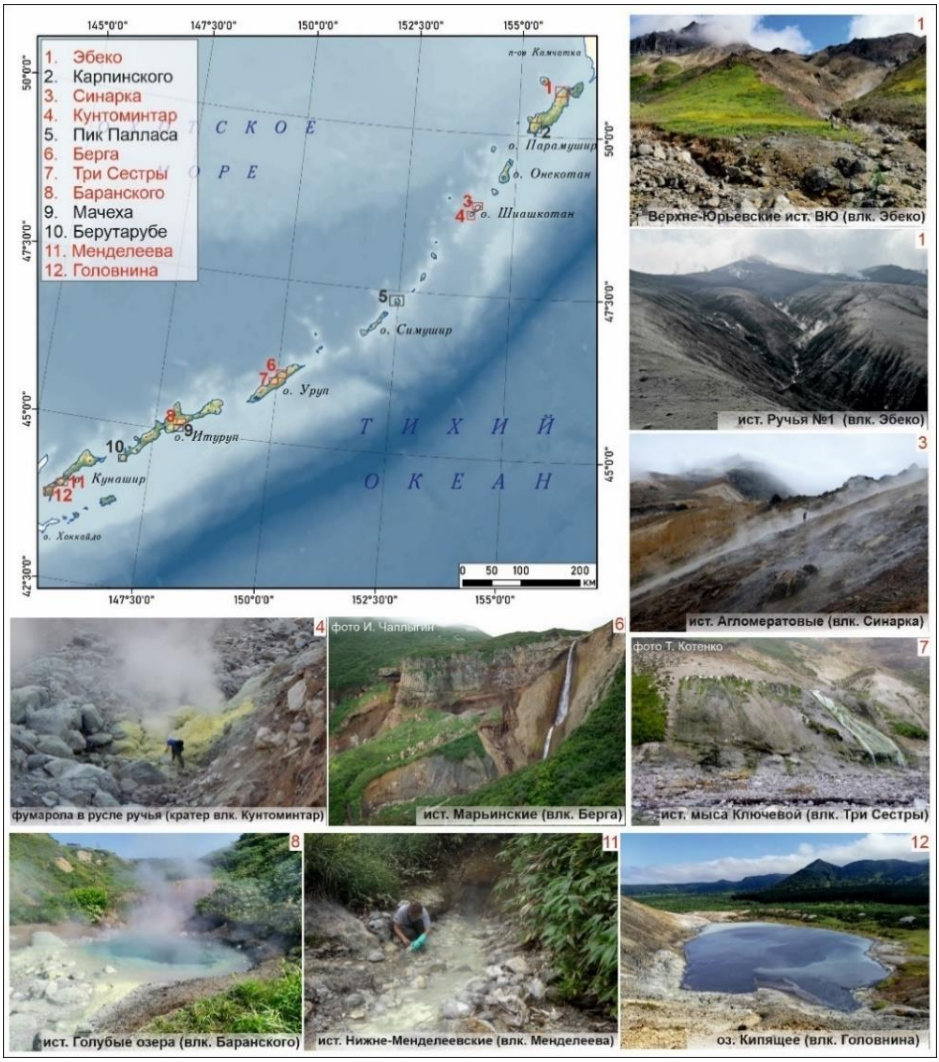

Рисунок 2.1. – Курильская островная дуга с расположением вулкано-гидротермальных систем (*Красным цветом выделены системы, описанные в Главе 2*)

База данных автора, полученная по результатам опробования разных лет, включает достоверную информацию о химическом составе ультракислых вод SO_4-Cl(Cl-SO_4)-состава восьми гидротермальных систем, приуроченных к вулканам: Эбеко (о. Парамушир), Синарка и Кунтомintар (о. Шиашкотан), Берга и Три Сестры (о. Уруп), Баранского (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир). Еще четыре гидротермальные системы, приуроченные к вулканам Карпинского (о. Парамушир), Пик Палласа (о. Кетой), Тебенькова (кратер Мачеха) и Берутарубе (о. Итуруп), представлены минимальным набором данных. Гидротермальная система вулкана Карпинского, занимающего центральное положение в одноименном хребте в южной части о. Парамушир, до настоящего времени остается неизученной. Выполнить полевые работы в этом районе нам также не удалось. Возможное наличие разгрузок ультракислых сульфатно-хлоридных вод в верховьях одной из рек, дренирующей восточный склон вулкана, определено на основании результатов химического анализа ее воды в устье. Опробование выполнялось в ходе экспедиционных исследований 2017 г. Скудные данные об источниках вулкана Пик Палласа (о. Кетой), Мачеха и Берутарубе (о. Итуруп) можно встретить в фондовом отчете [Барабанов, 1976ф] и в отдельных публикациях [Мархинин, Стратула, 1977; Знаменский, Никитина, 1985; Дегтерев и др., 2018].

Вулкан Эбеко (о. Парамушир). Вулкан имеет сложное строение и представляет собой вытянутый в субмеридиональном направлении хребет, состоящий из конусов разного возраста и сохранности с кратерами на вершинах. Сложены конусы преимущественно грубообломочной пирокластикой андезитового состава [Мелекесцев и др., 1993]. Современный этап вулканической активности начался с сильного фреато-магматического извержения 1934-1935 гг. [Горшков, 1954]. Текущее извержение началось осенью 2016 г. и продолжается в настоящее время [Котенко и др., 2018, 2019, 2023; Walter et al., 2020; Belousov et al., 2021]. Продукты извержения представлены тефрой и бомбами андезитового состава [Котенко и др., 2023].

Постройка вулкана вмещает гидротермальную систему; ее основной резервуар находится на глубине ~300 м от дна кратеров молодых конусов и содержит ультракислый минерализованный раствор сульфатно-хлоридного состава с температурой более 200°C [Rychagov et al., 2002; Kalacheva et al., 2016]. ASC-воды разгружаются на северо-западном склоне, в долине р. Юрьева (Верхне-Юрьевские источники), а также на восточном склоне привершинной части постройки, в истоках р. Кузьминка (источники Ручья № 1).

Выходы ASC-вод на северо-западном склоне вулкана представлены двумя группами Верхне-Юрьевских источников, содержащих воду с pH = 1.2-1.6, температурой до 85-90°C, величиной Eh от +380 до +480 мВ и минерализацией до 14 г/л. Всего насчитывается около 30 основных выходов с общей разгрузкой 170-200 л/с [Калачева, Котенко, 2013]. Термальные воды, разгружающиеся в узкой каньонообразной долине Ручья № 1, представлены малодебитными горячими (до 70°C) минерализованными (до 5 г/л) источниками с pH = 1.6-1.9 и Eh от +450 мВ до +530 мВ. Разгрузка на поверхности сопровождается интенсивным осаждением светло-желтой аморфной самородной серы, яркие

пятна которой выделяются на фоне темно-серых склонов вулкана, покрытых свежей пирокластикой [Калачева, Волошина, 2022].

Вулканы Синарка и Кунтоминтар (о. Шиашкотан). Остров Шиашкотан в плане имеет форму восьмерки, сформированной двумя вулканическими массивами Синарка и Кунтоминтар, соединенными узким перешейком. Расстояние между вершинами вулканов составляет 18 км. На обоих вулканах зафиксированы исторические извержения, а в настоящее время они характеризуются фумарольной и гидротермальной активностью. В их строении отмечена [Мархинин, Стратула, 1966] смена вверх по разрезу примерно одинаковых комплексов пород, состоящих из переслаивающихся толщ лавовых и пирокластических потоков базальтового, андезибазальтового и андезитового составов. Последнее извержение вулкана Синарка (1872-1878 гг.) началось мощной эксплозией и закончилось выжиманием экструзивного купола андезитового состава [Горшков, 1967]. На склонах и вершине купола разгружаются фумаролы с максимальной измеренной температурой 440°C (2016 г.) [Taran et al., 2018]. Вулкан Кунтоминтар, включая современный конус, также сложен андезитами [Горшков, 1967]. Его сольфатарная деятельность сосредоточена в эродированном чашеобразном кратере, открытом на запад, и представлена многочисленными фумаролами с преобладающими температурами 120-250°C [Калачева, Котенко, 2014; Калачева и др., 2014; Kalacheva et al., 2015; Taran et al., 2018].

Постройка вулкана Синарка вмещает гидротермальную систему, поверхностные проявления которой сосредоточены на двух крупных термальных полях северо-западного и северо-восточного склонов, а также вдоль Охотоморского побережья [Мархинин, Стратула, 1977; Калачева и др., 2014; Kalacheva et al., 2015]. Основная разгрузка ультракислых (pH = 2.8-3) хлоридно-сульфатных вод (источники Агломератовые) происходит на северо-западном склоне в эрозионной кальдере на нескольких площадках, расположенных на разном удалении от центрального экструзивного купола. Все термальные площадки покрыты плащами железосодержащих (преимущественно гетит) отложений мощностью от 1 до 10 см. Сквозь небольшие проколы в плаще вытекает минерализованная вода (до 5.4 г/л) температурой до 50°C, иногда образуя фонтанчики высотой до 10 см. Русла термальных ручьев покрыты термофильными водорослями ярко-зеленого цвета. Температура термальных вод составляет 37-52°C, значения pH варьируют от 2.6 до 3.0, диапазон Eh составляет от +240 до +420 мВ.

Выходы ASC-вод вулкана Кунтоминтар сконцентрированы в кратере, вблизи истоков дренирующего ручья. Количество и расположение источников не постоянны, изменения связаны с миграцией истоков ручья в ответ на многочисленные оползневые процессы, происходящие в кратере. В целом, здесь распространены низкодебитные (<0.3 л/с) горячие (до 80°C) выходы с pH = 1.5-1.9, минерализацией до 7.7 г/л и Eh от +320 до +340 мВ.

Вулканы Берга и Три Сестры (о. Уруп). Вулкан Берга находится на западном берегу острова и занимает центральную позицию в группе вулкана Колокол. В настоящее время частично разрушенная сомма вулкана образует

открытый на северо-запад амфитеатр полукальдеры диаметром ~2 км и высотой гребней до 1 150 м. Дно кальдеры занимает экструзивный купол, сформированный грубообломочными пирокластическими отложениями с прослоями коротких лавовых потоков, сложенных андезитами [Горшков, 1967]. В южной части плоской вершины купола расположен эксплозивный кратер, в котором сосредоточены все активные фумаролы вулкана [Taran et al., 2018]. В историческое время извержения вулкана происходили в 1845-1846, 1946, 1951-1952 гг. [Горшков, 1967].

Поверхностные проявления гидротермальной системы вулкана Берга представлены расположенными на разном удалении от экструзивного купола теплыми (T до 40°C) источниками с кислой (pH = 3.1) водой SO_4-Cl-состава с положительными значениями Eh (190-200 мВ) и минерализацией 2.3-2.5 г/л. Выход термальных вод на поверхность сопровождается интенсивным осаждением железосодержащих минералов (преимущественно феррогидрита с примесью швертманнита), формирующих каскады охристого цвета [Калачева и др., 2021]. Расходы термальных ручьев колеблются от 2 до 10 л/с.

Потухший вулкан Три Сестры, расположенный на западном побережье центральной части острова, представляет собой короткий хребет, вытянутый в северо-восточном направлении и значительно расчлененный эрозионными долинами. Период деятельности вулкана Три Сестры относится к позднему плейстоцену-раннему голоцену. Вулкан сложен лавами андезитов и андезибазальтов, перемежающимися горизонтами рыхлых пемзовых брекчий и маломощными прослоями пемзовых туфов в нижней части разреза [Государственная …, 2001]. Выходы ультракислых термальных вод SO_4-Cl-состава, имеющих pH = 2.1-2.8, Eh от +240 до +270 мВ и температуру 27-45°C, находятся у западного подножия вулкана (на берегу Охотского моря вблизи мыса Ключевой) [Калачева и др., 2021]. Это линейная разгрузка безнапорных вод протяженностью 380 м, происходящая в береговом обрыве на контакте субгоризонтально залегающих пемзовых брекчий с дислоцированными туффитами. Дебиты отдельных выходов достигают 1-2 л/с, при общей видимой разгрузке 20-30 л/с. Минерализация вод находится в диапазоне от 1 до 2 г/л. Выходы термальных вод на поверхность сопровождаются интенсивным отложением светло-желтого осадка, представленного кашеобразной самородной серой. Один из источников, расположенный в стороне от основной разгрузки, каптирован и используется туристами для купания.

Вулкан Баранского (о. Итуруп). Вулкан Баранского расположен на Тихоокеанском побережье центральной части острова. Его постройка сложена вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами преимущественно андезитового состава. В вершинном кратере находится небольшой экструзивный купол, вмещающий молодой (поздний голоцен) лавовый поток дацитового состава [Знаменский и др., 1986]. В настоящее время наблюдается сольфатарная деятельность в виде низкотемпературных (~100°C) парогазовых выходов, расположенных в юго-западном кратере и на вершине вулкана [Таран и др., 1995].

К постройке вулкана приурочены две гидротермальные системы с контрастным типом вод [Таран и др., 1995; Калачева и др., 2022]. Ультракислые сульфатно-хлоридные воды разгружаются в долине руч. Кипящий (левый приток р. Серная) на южном склоне вулкана. Основная разгрузка представлена кипящими (температура на поверхности 96°С) источниками Голубые озера с минерализованной (М = 8 г/л) ультракислой (pH = 1.2) водой с Eh от +270 до +300 мВ. Всего (по состоянию на июль 2021 г.) здесь находятся три последовательно расположенные воронки с максимальной глубиной (Ванна 2) более 4 м, заполненные бирюзовой прозрачной водой с яркой каймой серных отложений по контуру [Калачева и др., 2022]. Общий дебит источников составляет 65-70 л/с (по состоянию на июль 2021 г.).

Вулканы Менделеева и Головнина (о. Кунашир). Постройка вулкана Менделеева сложена андезитовыми и андезибазальтовыми лавовыми потоками; в разрушенном взрывами кратере центрального конуса вулкана находится экструзивный купол дацитового состава [Абдурахманов и др., 2004]. Современная сольфатарная деятельность сосредоточена на четырех обособленных термальных полях, наиболее мощными из которых являются Северо-Западное и Северо-Восточное. Постройка вулкана вмещает крупную гидротермальную систему, поверхностные проявления которой представлены термальными источниками, различными по температуре и химическому составу [Калачева и др., 2017]. На северо-восточном склоне пробурено несколько скважин глубиной до 1 000 м [Жарков, 2014], обеспечивающих питание ГеоЭС «Менделеевская». Выходы ультракислых (pH = 2.1-2.4) горячих (Т до 87°С) вод с высоким положительным Eh (390-480 мВ) и минерализацией до 3-3.5 г/л сосредоточены на северо-восточном склоне вулкана и представлены Нижне-Менделеевскими (НМ), Верхне-Докторскими (ВД) и Нижне-Докторскими (НД) источниками.

Вулкан Головнина расположен на южной оконечности острова и представляет собой кальдеру диаметром около 6 км и площадью 27 км^2. Пониженную часть кальдеры занимает одно из наиболее крупных озер Курильских островов – оз. Горячее. В южной части кальдеры расположен маар диаметром 350 м, врезанный в склон экструзивного купола. Дно маара заполняет оз. Кипящее.

Основная часть наземных термопроявлений вулкана Головнина, распространенных по берегам обоих озер, представляет собой естественные конденсаты парогазовых выходов [Kalacheva et al., 2017]. Это разнообразные по форме и размерам водные и водно-грязевые котлы, практически не имеющие стока и характеризующиеся интенсивным газированием. Максимальная измеренная температура котлов близка к температуре кипения (96-98°С), pH в среднем составляет около 2, минерализация колеблется от 0.5 до 6 г/л. Подводные выходы оз. Кипящее – проявления локальной вулкано-гидротермальной системы [Калачева и др., 2023]. Вода озера ультракислая (pH = 2.2-2.5), хлоридно-сульфатного типа, с минерализацией 2.0-2.2 г/л и средней температурой 37°С. Сток (около 100 л/с) осуществляется в оз. Горячее по протоке длиной 400 м.

ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАКИСЛЫХ SO_4-Cl ($Cl\text{-}SO_4$) ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

3.1. Изотопный состав (δD, $\delta^{18}O$) ASC-вод

Изотопный состав ультракислых SO_4-Cl ($Cl\text{-}SO_4$) термальных вод с высокими концентрациями хлорид-ионов отличается от локальных метеорных вод в направлении универсального изотопного состава магматического компонента («андезитовая вода») [Калачева, Таран, 2019; Taran, Kalacheva, 2020]. Диапазон значений такого компонента ($\delta D = -20 \pm 10$ ‰ и $\delta^{18}O = +8 \pm 2$ ‰) для вулканов и вулкано-гидротермальных систем, расположенных вдоль конвергентных границ тектонических плит вокруг Тихого океана, подтвержден работами [Таран и др., 1989; Giggenbach, 1992]. Наиболее ярким примером смешения метеорных и магматических вод, выявленного по изотопному составу, являются ASC-воды вулкана Копауэ (Аргентина). Источники представляют собой бинарные смеси магматических флюидов («андезитовые воды») и талой ледниковой воды в средней пропорции 50/50, с минимальным эффектом взаимодействия вода/порода [Varekamp, 2004]. В диссертации приведено еще несколько примеров по термальным водам данного типа, распространенных в Японии.

Изотопные составы метеорных вод Курильских островов находятся в диапазоне от -85 ‰ до -55 ‰ (δD) и от -12.5 ‰ до -8.5 ‰ ($\delta^{18}O$), протягиваясь вдоль локальной линии метеорных вод, построенной согласно [Чешко, 1994]. Подобное распределение связано с температурным эффектом за счет географического расположения островов, вытянутых цепью с северо-востока на юго-запад более чем на 1 200 км. Среднегодовые температуры северного о. Парамушир ниже, чем южного о. Кунашир, на 3.1°C (1.7°C и 4.8°C, соответственно) [Научно-прикладной..., 1990]. В результате поверхностные воды о. Парамушир, по сравнению с о. Кунашир, обеднены относительно дейтерия на 20 ‰ и ^{18}O на 3 ‰ [Калачева, Таран, 2019]. Метеорные воды центральных островов (Шиашкотан, Кетой, Расшуа и Уруп) имеют близкие значения, и точки их составов занимают промежуточное положение на линии метеорных вод.

Большинство ультракислых вод Курильских островов имеют невысокие (менее 3 г/л) концентрации хлорид-ионов (Таблица 3.1). На графике зависимости δD от $\delta^{18}O$ (Рисунок 3.1) точки группируются вблизи линии метеорных вод, образуя совместно с вулканическими парами тренд в сторону составов «андезитовых» вод. При построении графика использованы данные об изотопном составе конденсатов фумарольных газов, представленные в [Kalacheva et al., 2016; Taran et al., 2018]. Поскольку основное водное питание термальных вод осуществляется за счет локальных метеорных вод, они характеризуются соответствующим начальным изотопным составом. Термальные воды вулкана Берга компактно группируются практически на региональной линии метеорных вод, небольшая доля магматической компоненты в этих водах (не более 3 %) не отражается на их изотопном составе [Калачева и др., 2021]. Максимальные изотопные сдвиги наблюдаются в

термальных водах вулканов Синарка и Кунтомintар (о. Шиашкотан), Баранского (о. Итуруп). Вклад магматической компоненты для этих вод оценивается в 15-20 % [Калачева, Таран, 2019].

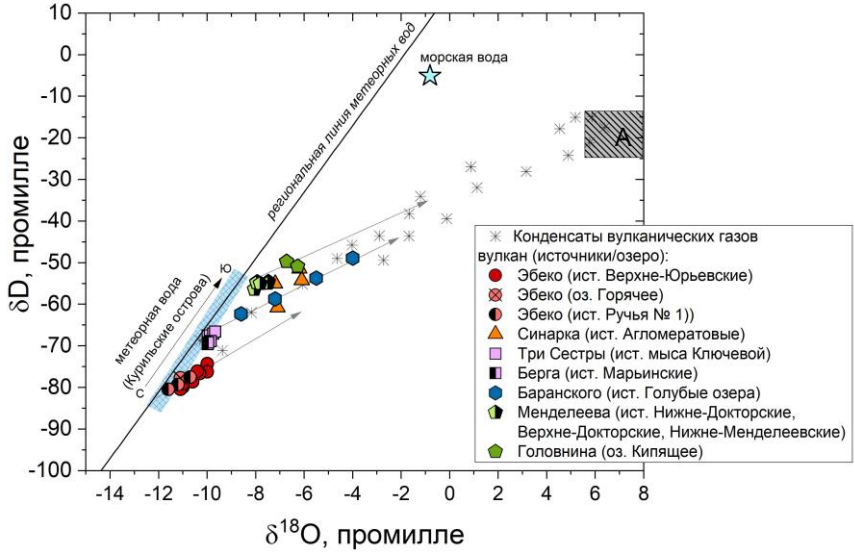

Рисунок 3.1. – Изотопный состав SO_4-Cl (Cl-SO_4) термальных вод Курильских островов. Серыми стрелками показаны тренды в расположении точек по отдельным группам термальных вод. Заштрихованный прямоугольник – область составов «андезитовой» воды, по [Таран и др., 1989]

3.2. Макрокомпонентный состав и классификация ASC-вод

В Таблице 3-01 приведены представительные химические составы (наиболее высокотемпературные источники) всех опробованных групп ASC-вод Курильских островов.

Содержание анионов и общая минерализация во всех группах ASC-вод Курильских островов напрямую связаны с их температурой [Калачева и др., 2014, 2021; Калачева, Котенко, 2014; Kalacheva et al., 2016 и др.], что указывает на наличие разбавления термальных вод холодными грунтовыми водами в зоне разгрузки без изменения исходного гидрохимического типа. Подобная связь прослеживается не только в пространстве, но и во времени. В высокотемпературных источниках ($T > 80°C$), при достаточно стабильной температуре и pH, в разные годы наблюдается изменчивость концентраций анионов и некоторых катионов, которую нельзя объяснить простым смешением с грунтовыми/поверхностными водами. Более подробно этот вопрос рассмотрен в Главе 4. В отдельных группах вод наблюдается высокая корреляция соотношений анионов и катионов, свидетельствующая о единых условиях образования.

Таблица 3.1. – Химический состав ультракислых SO_4-Cl(Cl-SO_4) вод Курильских островов, мг/л

Источники /озера	год	t, °C	pH	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	$Fe_{общ}$
1	2022	88	1.2	6517	2232	54	166	76	307	127	329	180
2		86	1.2	5850	1988	53	164	81	302	126	343	188
3	2021	70	1.8	2089	1112	9.7	48	25	161	43	188	80
4		12	2.1	456	234	1.1	4.9	1.8	37	2.7	18	18
5	2022	45	2.9	1512	2247	0.8	368	23	416	413	20	187
6		39	2.8	2181	1246	0.4	237	11	356	269	111	80
7		43	2.8	1597	2071	0.5	369	24	485	420	5.6	179
8		46	2.7	1716	527	1.2	171	14	258	124	58	1.8
9	2016	76	2.3	6083	1086	44	111	15	432	92	440	341
10		96	1.5	4450	2659	15	79	17	525	58	482	225
11	2017	31	3.2	1074	548	3.3	192	23	339	155	20	4.4
12		39	3.1	1112	545	1.8	176	22	280	176	19	7.6
13		25	3.1	1011	505	3.6	179	20	313	142	16	9.8
14		45	2.3	1091	234	1.4	129	18	235	47	14	5.9
15		39	2.3	981	202	1.2	109	14	197	39	9.9	3.3
16	2021	95	1.2	4865	1838	31	112	45	147	38	165	47
17		96	1.2	4615	1875	32	114	44	152	39	170	47
18	2017	86	2.0	1035	1363	1.6	525	59	144	59	26	199
19		57	2.6	512	784	0.9	360	31	117	43	46	147
20		84	2.0	1157	1135	1.3	393	40	128	55	31	179
21	2021	36	2.2	577	1070	2.1	320	43	107	49	4.7	8.8
22		32	2.2	482	933	1.8	303	41	105	47	11	16

о. Парамушир. Вулкан Эбеко: Верхне-Юрьевские ист.: 1 – Верхняя группа, 2 – Нижняя группа; 3 – ист. Ручья № 1; 4 – озеро в среднем кратере (оз. Горячее);
о. Шиашкотан. Вулкан Синарка: ист. Агломератовые: 5-8 – Площадки 1-4; вулкан Кунтоминтар (кратер): 9 – источник, 10 – сток с фумаролы;
о. Уруп. Вулкан Берга: 11-13 – ист. Марьинские; вулкан Три Сестры: 14-15 – ист. мыса Ключевой;
о. Итуруп. Вулкан Баранского: 16-17 – ист. Голубые озера;
о. Кунашир. Вулкан Менделеева: 18 – Верхне-Докторские ист., 19 – Нижне-Докторские ист., 20 – Нижне-Менделеевские ист.; вулкан Головнина: 21 – оз. Кипящее (центр), 22 – оз. Кипящее (Протока).

Весовые отношения Cl/B для ультракислых вод большинства рассматриваемых вулкано-гидротермальных систем имеют схожие значения (Рисунок 3.2). Точки вытянуты вдоль линии смешения с высокотемпературным вулканическим газом (газ вулкана Кудрявый [Taran et al., 1995]). Это свидетельствует о том, что все эти воды формируются примерно в одинаковых условиях – за счет приповерхностного смешения (в разных пропорциях) подземных вод с вулканическими газами с высоким содержанием HCl. В водах вулканов Менделеева и Головнина наблюдаются более высокие значения содержания бора, что указывает на дополнительный источник его поступления: либо с термальными водами другого типа, либо с паровой фазой. Часть бора может попадать в раствор из измененных вмещающих пород.

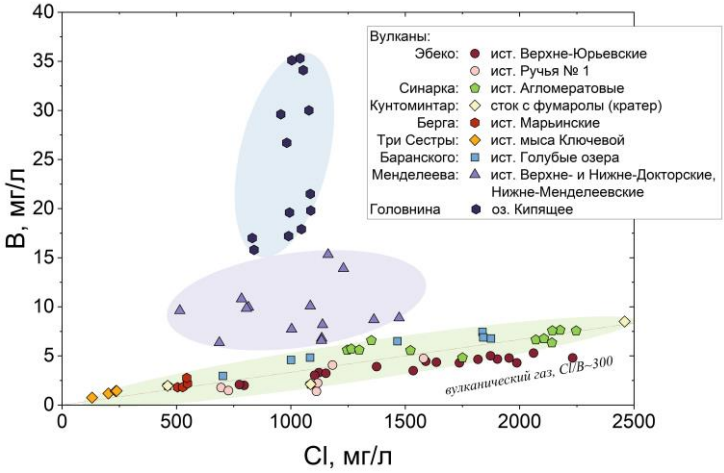

Рисунок 3.2. – Отношение Cl/B в ASC-водах вулканов Курильских островов

Анионы. Отношение главных анионов ультракислых вод Cl^- и SO_4^{2-} зависит не только от исходного состава поступающего вулканического газа ($(H_2S+SO_2)/HCl$), но и от особенностей диспропорционирования SO_2 в растворе, а также от степени взаимодействия вода/порода [Varekamp et al., 2000; Hedenquist, Taran, 2013; Delmelle, Bernard, 2015]. Диапазон мольных отношений SO_4/Cl в ASC-водах Курильских островов в среднем составляет от 0.5 до 1. Максимальные значения характерны для вод, формирующихся в кратере вулкана Кунтомintар ($SO_4/Cl = 2.3$). В источниках с максимально низкими значениями pH (Верхне-Юрьевские ист. и ист. Голубые озера) $SO_4/Cl \sim 1$. Для остальных ASC-вод Курильских островов соотношение $SO_4/Cl < 1$. Это может быть связано с потерей серы при подъеме воды к поверхности как за счет осаждения элементарной серы и сульфатных минералов (ярозит, ангидрит, гипс и др.), так и за счет дополнительного смешения с водами другого типа.

Характерной особенностью высокотемпературных вулканических газов являются высокие концентрации HF. Согласно [Taran, Zelenski, 2014], в островодужных газах мольное отношение Cl/F равно 11 ± 4. Таким образом, этот

показатель может служить одним из сильных индикаторов непосредственного магматического вклада в формирование ультракислых вод. Однако, концентрации фторид-ионов в ультракислых водах Курильских островов варьируют от первых единиц до нескольких десятков мг/л (см. Таблица 3.1), а в водах других регионов, особенно в кратерных озерах, могут достигать тысячи и более мг/л. Например, оз. Кава Иджен (вулкан Иджен, Индонезия) содержит воду с F^- = 1.9 г/л [Caudron et al., 2017]. В работе [Taran, Kalacheva, 2020] предложен новый подход к построению генетических диаграмм анионного состава. Тройная диаграмма строится в координатах $Cl/SO_4/20F$, где область распространения термальных вод, образовавшихся при растворении магматических газов, отделена от области «смешанных» вод, химический состав которых частично сформирован другими процессами (Рисунок 3.3а). Смешанные воды характеризуются значительно меньшими относительными концентрациями фторид-иона. На диаграмме буквой «М» показан средний состав островодужных высокотемпературных вулканических газов по [Taran, Zelenski, 2014].

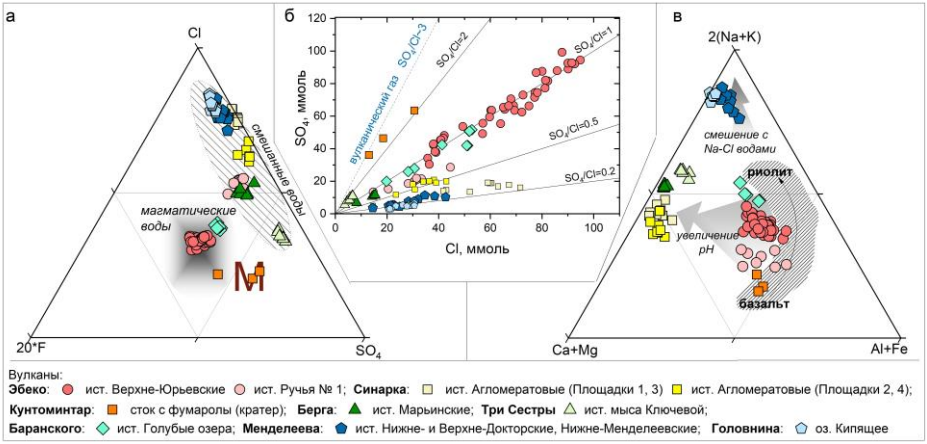

Рисунок 3.3. – Диаграммы химического состава (в молях) для ASC-вод. а) анионы, б) соотношение SO_4/Cl, в) катионы; заштрихованная область – вмещающие породы

Верхне-Юрьевские источники (влк. Эбеко, о. Парамушир), кратерные воды вулкана Кунтоминтар (о. Шиашкотан) и источники Голубые озера (влк. Баранского, о. Итуруп) имеют высокие концентрации фтора и, соответственно, низкие отношения Cl/F. На диаграмме эти воды занимают область, близкую к соотношениям высокотемпературных газов (М), что подтверждает наличие магматического вклада в образование ультракислых вод. Остальные источники попадают в группу «смешанных» вод в широком диапазоне отношений SO_4/Cl, что свидетельствует о частичном влиянии других процессов (смешение, разбавление и т.д.) на формирование их химического состава или потерю фтора при подъеме вод к поверхности в результате

осаждения, например, флюорита (CaF_2), или замещения гидроксила в глинистых минералах.

Катионы. Источниками катионов в ASC-водах являются вмещающие вулканические породы, которые вступают в реакцию с ультракислыми растворами, образованными в результате взаимодействия магматических флюидов с подземными водами неглубокого залегания. Трансформация химического состава термальных вод может быть результатом неравномерного по времени выщелачивания отдельных минералов из матрицы породы, осаждения вторичных минералов при изменении pH раствора или смешения с водами другого (контрастного) типа.

На треугольную диаграмму (Рисунок 3.3в) нанесены точки, отражающие катионные составы ASC-вод Курильских островов. Также показана область состава наиболее распространенных вулканических пород. Основу построения составили средние концентрации пород известково-щелочного ряда, характерные для Курильской островной дуги, по данным [Федорченко и др., 1989; Мартынов и др., 2010].

Для источников вулканов Эбеко (о. Парамушир), Баранского (о. Итуруп) и Кунтоминтар (о. Шиашкотан) характерны отношения катионов, аналогичные или близкие к составу горных пород. Ярко выраженный тренд в сторону потери алюминия и железа, связанный с более высокими значениями pH воды за счет разбавления холодными водами, наблюдается в источниках вулканов Синарка (о. Шиашкотан), Берга и Три Сестры (о. Уруп). Для этих вод pH колеблется от 2.8 до 3.4, температура не превышает 50°C, разгрузка сопровождается формированием протяженных плащей осадков, содержащих гидроокислы железа и алюминия с примесью сульфатов, включая швертманнит [Калачева и др., 2021]. Точки, отражающие соотношения катионов в ASC-водах о. Кунашир, занимают компактную область вблизи угла 2(Na+K). Составы источников, локализованных на склонах вулкана Менделеева и в кальдере вулкана Головнина, показывают тренд смешения с хлоридно-натриевыми водами.

Для подтверждения полученных данных по отношениям катионов в исследуемых водах построены изозольные графики (диаграммы соотношений элементов вода/порода) (Рисунок 3.4а), позволяющие рассмотреть процессы, влияющие на изменения содержания породообразующих элементов в кислых водах [Taran et al., 2008; Inguaggiato et al., 2015; Varekamp, 2015 и др.], а также рассчитанные коэффициенты переноса элементов (ETR (Element Transfer Ratio); [Pasternack, Varekamp, 1994]) (Рисунок 3.4б). В качестве нормирующего элемента используется магний из-за его консервативного поведения в кислых флюидах [Varekamp, 2015].

Распределение точек на диаграмме соотношений концентрации основных породообразующих элементов (Mg, Na, K, Ca, Fe, Al, Mn) в термальных водах вулкана Эбеко относительно средних их содержаний во вмещающих породах указывает на практически конгруэнтное растворение последних. Это соотносится с полученными распределениями в отношениях катионов (см. Рисунок 3.3в).

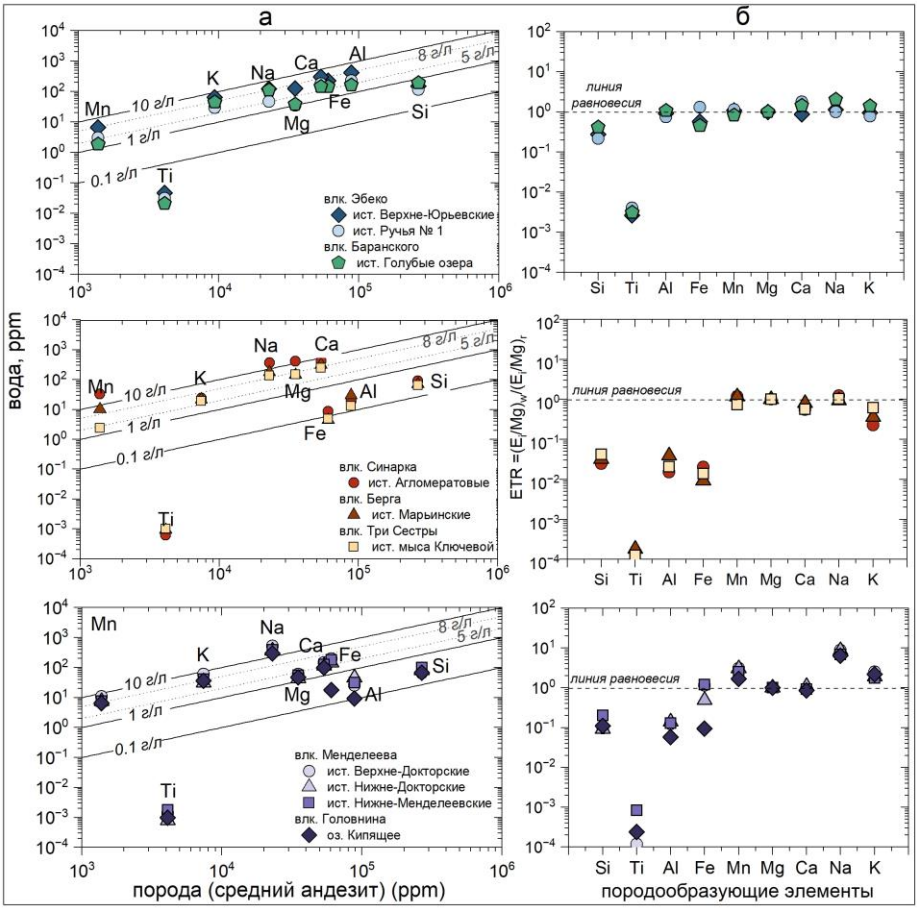

Рисунок 3.4. – Поведение породообразующих элементов в ASC-водах Курильских островов: а) отношение породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» в единицах ppm = мг/л = мг/кг. Показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде; б) коэффициенты переноса макроэлементов

Согласно полученным данным, для формирования соответствующего катионного состава Верхне-Юрьевских источников необходимо 10 грамм породы на 1 литр воды, а для источников Ручья № 1 достаточно 5 грамм. Обеднение вод в отношении Ti и Si типично для ультракислых вод активных вулканов. Как показано в работе [Varekamp et al., 2015], это может быть связано, в первую очередь, с низкой растворимостью соединений титана в кислых водах и осаждением кремнистых соединений (аморфный кремнезем, кристобалит и т.д.) при снижении температуры воды.

В катионном составе источников Голубые озера (вулкан Баранского) наблюдается некоторое обогащение щелочными металлами (K и Na) по сравнению с вмещающими породами, что связано с частичным влиянием хлоридно-натриевых вод, вскрытых скважинами вблизи источников [Калачева и др., 2022]. Концентрации Al, Ca, Mg, Mn соответствуют растворению примерно 5 г породы в 1 л воды. Высокие значения Si, попадающие на линию растворения пород (1 г/л), можно объяснить высокой температурой вод (96°C на поверхности) и возможным равновесием с аморфным кремнеземом, растворимость которого составляет ~400 мг/л при 100°C [напр., Ellis, Mahon, 1977].

Концентрации кальция, магния, натрия и марганца в водах вулкана Синарка эквивалентны растворению 10 г породы в 1 литре воды, а вод вулканов Берга и Три Сестры – 8 г породы/литр воды (см. Рисунок 3.4). Потеря Al, Fe и K может быть связана с осаждением минеральных фаз после выхода термальных вод на поверхность. Как и для всех рассмотренных выше источников, для этих терм характерно обеднение вод в отношении Ti и Si.

В распределении точек составов ультракислых вод вулканов Менделеева и Головнина (оз. Кипящее) нет четкой картины. Распределение породообразующих элементов для всех групп источников практически идентично, но наблюдается значительный разброс в величинах: так, концентрация натрия эквивалентна растворению более 10 г породы/литр, K и Mn – 8 г породы/литр, Mg и Ca – 1 г породы/литр. Это указывает на более сложный процесс формирования, чем простое растворение пород, и на наличие дополнительного источника натрия за счет смешения с другим типом термальных вод. На существование глубинного хлоридно-натриевого резервуара под кальдерой Головнина указывает разгрузка кипящих Na-Cl слабощелочных источников на Охотоморском побережье, с внешней стороны кальдеры [Kalacheva et al., 2017], под вулканом Менделеева – источники, разгружающиеся по периферии постройки (Горячий пряж, Столбовские, Третьяковские) [Калачева и др., 2018].

Следовательно, систематика ультракислых вулканических вод Курильской островной дуги, основанная на отношениях SO_4/Cl/F, (Na+K)/(Ca+Mg)/(Al+Fe) и изотопном составе (δD, $\delta^{18}O$), показывает наличие дополнительных процессов, меняющих исходный состав вод. На основании этого выделены три группы ASC-вод, различающиеся по pH, температуре, минерализации и отношению SO_4/Cl. В первую группу «классических» ультракислых SO_4-Cl вод попадают источники вулканов Эбеко и Баранского, в катионном составе которых преобладают Al и Fe. Во вторую, «разбавленную» холодными грунтовыми водами, входят термальные воды Ca-Cl-SO_4(SO_4-Cl) состава, разгружающиеся на склонах вулканов Синарка и Берга. В третью, «смешанную» с хлоридными натриевыми водами, попадают источники вулканов Менделеева и Головнина, характеризующиеся Na-Cl-SO_4 составом вод. Катионный состав всех изученных ASC-вод Курильских островов эквивалентен растворению менее 10 грамм породы на один литр воды.

3.3 Поведение микроэлементов в ASC-водах

Коэффициенты обогащения элементов. Для изучения особенностей поведения микроэлементов в термальных водах часто используются коэффициенты обогащения элементов, которые рассчитываются так же, как и коэффициенты переноса породообразующих элементов (ETR) [напр., Taran et al., 2011]. Нашими работами [Калачева и др., 2017, 2021, 2022а, 2022б, 2023; Kalacheva et al., 2015, 2016, 2017; Taran et al., 2017; Taran, Kalacheva, 2019, 2023] рассмотрено поведение большого набора микроэлементов в различных типах вод Курило-Камчатского региона.

На графиках (Рисунок 3.5) представлены нормированные значения отдельных представителей трех выявленных ранее групп ультракислых вод Курильских островов с наиболее контрастными распределениями. Данные по микроэлементному составу вмещающих пород определены как среднестатистическое значение из 15 проб горных пород (преимущественно андезиты), отобранных в ходе морской экспедиции по Курильским островам в 2016 г.

Распределение коэффициентов обогащения в Верхне-Юрьевских источниках (вулкан Эбеко) (Рисунок 3.5а) является типичным для вулкано-гидротермальных систем с ASC-типом вод. Подобные профили были отмечены для кратерных озер вулканов Келимуту и Иджен (Индонезия) [Pasternack, Varekamp, 1994; Delmelle et al., 2000], для кислых источников вулкана Эль-Чичон в Мексике [Taran et al., 2008; Peiffer et al., 2011] и некоторых других. Значительная часть точек ложится на линию конгруэнтного растворения породы ($F_i \sim 1$). Преимущественно в эту группу входят высокозарядные и крупноионные литофильные элементы, а также редкоземельные элементы. Заметно выше единицы ложатся точки для B, As, Se, Te, Cd, Pb, Ge и Tl, которые, являясь летучими элементами, могут поступать вместе с глубинным магматическим флюидом. Третья группа элементов, с $F_i < 1$, указывает на обеднение раствора относительно этих элементов по сравнению с их содержанием в породе. В эту группу попадает большинство переходных металлов, которые могут быть потеряны в процессе осаждения и соосаждения в виде сульфидов, сульфатов или участвовать в образовании вторичных фаз, аргиллизации пород. Представленные распределения микроэлементов в водах Верхне-Юрьевских источников, определенные по данным опробования 2022 г., повторяют профили, полученные нами ранее по данным 2020 и 2014 г. [Калачева, Волошина, 2022; Kalacheva et al., 2016]. Подобный профиль характерен и для источников вулкана Баранского (Голубые озера) [Калачева и др., 2022].

Распределение точек для вод вулкана Синарка кардинально отличается от рассмотренных выше профилей группы «классических» ASC-вод, показанных на примере вулкана Эбеко (Рисунок 3.5б). Выше единицы находится только бор. Ветвь монотонно снижается практически без перегиба в области линии конгруэнтного растворения породы ($F_i = 1$). С породой уравновешены только Mn, Ca, Li и Cs. В отношении остальных элементов, включая летучие (As, Pb и др.), наблюдается обеднение водного раствора. Такое распределение указывает

на осаждение редких и рассеянных элементов с окислами и гидроокислами железа, образующимися на выходе термальных вод на поверхность. Ранее нами показано [Kalacheva et al., 2015], что эти осадки содержат (г/т): Ti (1689), Mn (465), V (102), Ba (78.1), Sr (68.5), Zn (32.1), Zr (26.8), Cu (24.6), Co (8.02), Pb (5.73), Rb (3.67), Mo (2.04), Cr (1.49), Ni (1.6), Se (1.23) и обогащены редкоземельными элементами. Т.е., в данном случае реализуется эффект pH: гидроокислы Fe^{3+} начинают осаждаться при pH > 2.5.

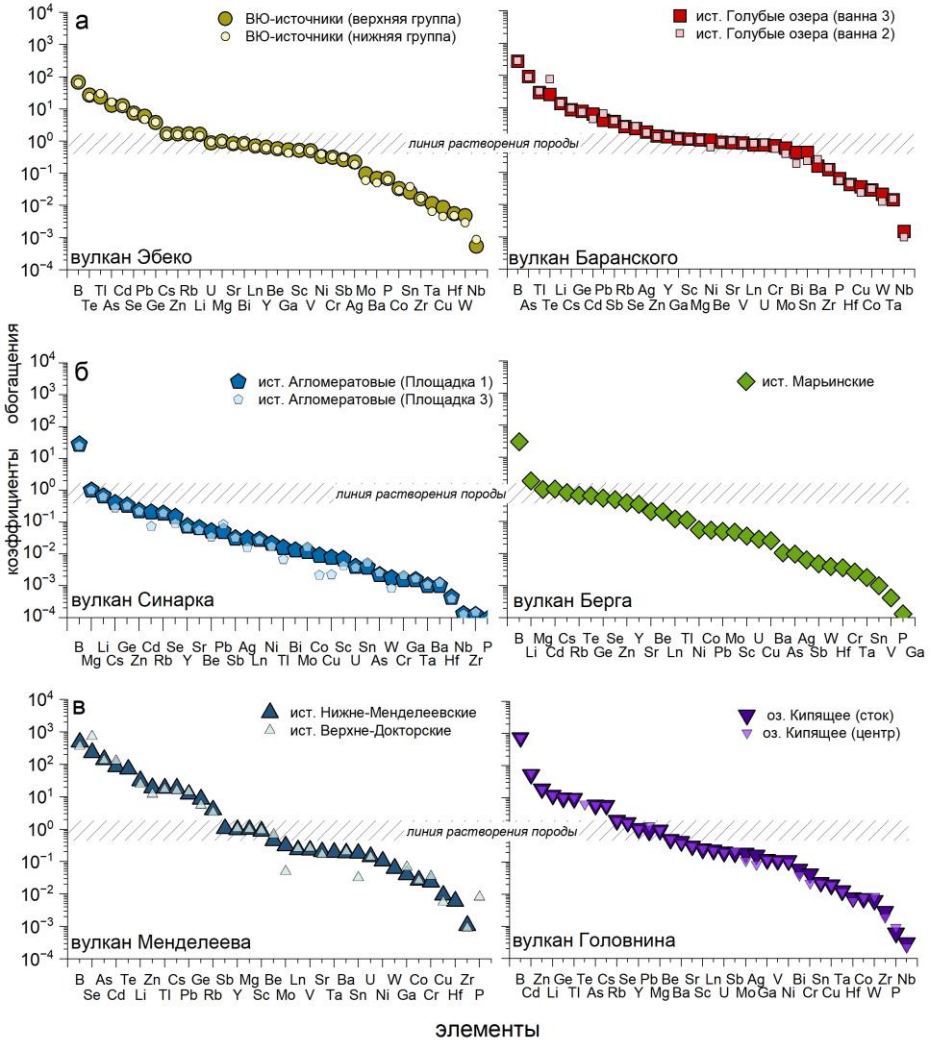

Рисунок 3.5. – Коэффициенты обогащения элементами в воде по отношению к породе для ультракислых вод: а) классические (вулканы Эбеко и Баранского), б) разбавленные (вулканы Синарка и Берга), смешанные (вулканы Менделеева и Головнина)

Распределение элементов для источников вулкана Берга (pH ~ 3) схоже с данными для источников вулкана Синарка. Разгрузка термальных вод в виде Марьинских источников также сопровождается образованием гетита с примесью швертманнита [Калачева и др., 2021].

Для ультракислых вод вулканов Менделеева и Головнина (о. Кунашир) профили распределения значений по микроэлементам похожи, но существенно отличаются от представленных выше (Рисунок 3.5в). Графики демонстрируют более резкий наклон, уменьшение в широком диапазоне (в пределах 5 порядков), без формирования перегиба вдоль линии полного растворения пород. В этих ультракислых водах наблюдается более высокая степень обогащения рядом высокоподвижных элементов (B, Zn, Se, Cd, As, Te), а также редкими щелочными элементами (Li, Rb, Cs). Подвижные халькофильные элементы, а также бор, могут поступать в раствор из внешних источников, таких как измененные породы, обогащенные сульфидами и глинистыми минералами. Нельзя исключать и вклад магматической составляющей, особенно в отношении бора. Для малоподвижных элементов существует некоторый разброс в значениях коэффициентов обогащения, но в целом они близки. В эту группу попадают Nb, Zr, Hf, Co, Cr, Ni, Ti и др. Среди них Ni и Co могут теряться при совместном осаждении с сульфидами железа, остальные весьма устойчивы в матрице породы и не переходят в воду даже при очень низком pH. Как мы отмечали ранее [Kalacheva et al., 2017], такое распределение элементов нетипично для ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод и, вероятнее всего, контролируется смешением с близнейтральными хлоридно-натриевыми водами глубинных водоносных горизонтов. Такие воды в виде кипящих источников разгружаются у подножия вулканов Менделеева и Головнина, а также вскрыты скважинами на северо-восточном склоне вулкана Менделеева.

Редкоземельные элементы. Растворимость редкоземельных элементов (РЗЭ) в подземных водах зависит, в том числе, от физико-химических условий последних, стабильности лигандов, образующих комплексы с РЗЭ, растворения первичных пород, осаждения/растворения вторичных минералов и процессов адсорбции. В течение последних десятилетий особое внимание уделялось геохимии РЗЭ в ультракислых вулканических водах, где были выявлены их высокие концентрации [например: Lewis et al., 1998; Inguaggiato et al., 2015, 2018, 2020; Kalacheva et al., 2016; van Hinsberg et al., 2017, 2020 и др.].

Представленные на Рисунке 3.6 нормированные по хондриту (по [McDonough, Sun, 1995]) профили редкоземельных элементов для всех изученных классических ASC-вод (к которым относятся источники вулканов Эбеко и Баранского) схожи с профилем вмещающих пород [Калачева и др., 2022; Kalacheva et al., 2016]. Это может быть связано, главным образом, с тем, что перешедшие в воду в процессе растворения РЗЭ так и остаются в растворе, не успевая участвовать в процессах вторичного минералообразования в гидротермальной системе вулкана. Форма профиля для источников Голубые озера более пологая, чем для Верхне-Юрьевских источников. Она однородная, с незначительным минимумом европия и легким обеднением в отношении тяжелых РЗЭ. Вероятно, это связано с различным содержанием редкоземельных

элементов в породах двух вулканов. Как показано в работе [Мартынов и др., 2010], только для пород о. Парамушир характерно значительное обогащение легкими РЗЭ.

Поведение редкоземельных элементов в воде источников вулканов Синарка, Берга и Три Сестры характеризуется рядом особенностей, связанных как с различиями в условиях разгрузки этих вод, так и с химическими свойствами РЗЭ, т.е. их склонностью к комплексообразованию. Если для источников мыса Ключевой профили однородны и показывают незначительное обеднение легкими РЗЭ, то профили для источников вулканов Берга и Синарка имеют так называемый «gullwing shape» (форма крыльев чайки) [Wood, 2003], т.е., наряду с минимумом европия, показывают обеднение относительно как легких, так и тяжелых РЗЭ. Отсутствие минимума Eu в одном случае и присутствие в других, по нашему мнению, связано с различиями значений pH и с условиями осаждения гидроокислов железа. Источники вулканов Берга и Синарка имеют пограничный pH ~ 3 и обильно осаждают гидроокислы железа. При осаждении Fe^{3+} соосаждается больше Eu^{3+}, чем других РЗЭ, что приводит к обеднению европия в растворе (напр., [Wood, 2003]). Небольшая потеря при этом легких и тяжелых РЗЭ, вероятно, связана с осаждением других минералов.

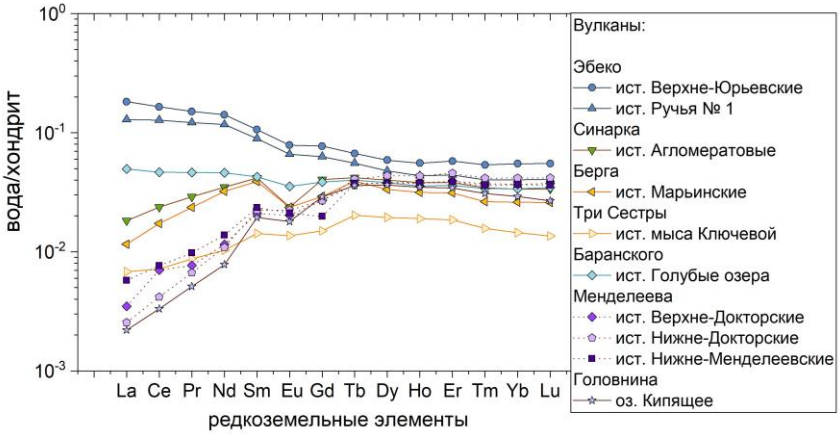

Рисунок 3.6. – Нормированные по хондриту профили РЗЭ для ультракислых вод Курильских островов

Поведение РЗЭ в водах вулканов Менделеева и Головнина отличается от всех вышеописанных. Профили порода/хондрит для среднего состава андезитов о. Кунашир практически плоские, с небольшим монотонным обеднением легкими РЗЭ [Мартынов и др., 2010]. Концентрации этих элементов в водах обоих вулканов близки. Во всех нормированных профилях выявлено значительное, по сравнению с породой, обеднение в отношении легких РЗЭ. Такое поведение можно объяснить частичной потерей легких РЗЭ в результате соосаждения с алунит-ярозитовой ассоциацией, как это было предложено для других кислых гидротермальных систем (например, [Varekamp, 2015]). На

основе результатов Главы 3 сформулированы **первое и второе защищаемые положения** (стр. 6).

ГЛАВА 4. ВЗАИМОСВЯЗЬ ПОВЕДЕНИЯ УЛЬТРАКИСЛЫХ ВОД И ВУЛКАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Результаты многочисленных исследований, преимущественно зарубежных, показывают, что температура, химический и изотопный составы ультракислых термальных вод (источники, кратерные озера), а также состав фумарольных газов, имеют тенденцию изменяться в зависимости от вулканической активности [Меняйлов, 1975; Котенко и др., 2022; Fischer et al., 1997; Takahashi et al., 2015, 2023; Federico et al., 2017; Shinohara et al., 2018; de Moor et al., 2019; Hasselle et al., 2019; Ueda et al., 2021; Yaguchi et al., 2021; D'Arcy et al., 2022 и др.].

Состав ультракислых SO_4-Cl (Cl-SO_4) вод, их температуры и расходы чрезвычайно непостоянны. Помимо сезонных и краткосрочных вариаций, вызванных различной степенью разбавления за счет изменения количества осадков и таяния снега, они могут претерпевать значительные изменения в соотношениях между компонентами в связи с изменением состояния вулкана, вмещающего гидротермальную систему. Одним из наиболее эффективных показателей изменения состава ультракислых вод в зависимости от вулканической деятельности является отношение SO_4/Cl [Rowe et al., 1992a, 1992b; Takano et al., 1994; Kusakabe, Takano, 1998; Martínez et al., 2000; Rouwet et al., 2014; Ueda et al., 2021 и др.]. В диссертации по литературным данным показаны примеры отклика ASC-вод на смену характера деятельности вулканов.

Из всех расположенных на Курильских островах вулкано-гидротермальных систем, характеризующихся наличием горизонтов ультракислых термальных вод, только для вулкана Эбеко (о. Парамушир) существуют более или менее продолжительные ряды наблюдений за химическим составом ультракислых термальных вод, включая озеро Среднего кратера, бессточные водно-грязевые котлы Северо-Восточного фумарольного поля и Верхне-Юрьевские источники.

4.1. Эволюция химического состава термальных источников/котлов во времени

Верхне-Юрьевские источники имеют самую продолжительную и относительно полную историю исследований, начавшихся в 50-х годах прошлого века. Сравнительный анализ гидрохимических данных, полученных за длительный период наблюдения, позволяет выявить особенности в общей изменчивости компонентного состава источников и определить степень их отклика на происходящие события на вулкане Эбеко.

Рассмотрим изменения, произошедшие в содержании макрокомпонентов, на примере двух источников, имеющих наиболее длинные ряды геохимических данных: Источник № 1 (Верхняя группа) и источник «У лавового потока» (Нижняя группа) (Рисунок 4.1). Согласно имеющейся информации, в 1950-е годы содержания Cl^- и SO_4^{2-} были заметно выше, чем в последующий период

наблюдения. Следует отметить, что тогда же были зафиксированы максимальные температуры воды (94-95°C) и самый низкий уровень pH (0.86) [Иванов, 1957]. Упоминания о низкотемпературных фумаролах в верховьях р. Юрьева также относятся к середине прошлого столетия [Зеленов и др., 1965].

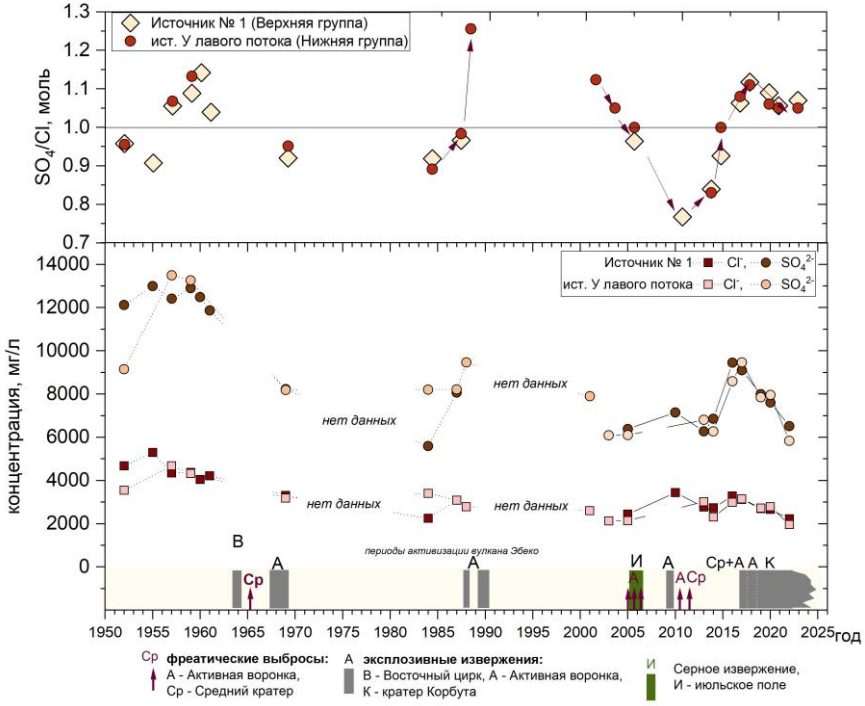

Рисунок 4.1. – Изменение содержания Cl^- и SO_4^{2-} и их отношения в Верхне-Юрьевских источниках во времени

Редкие данные опробований, полученные в период с 1970 г. по 2003 г., не позволяют судить о реакции гидротермальной системы на усиления активности вулкана. Тем не менее, отмечена некоторая тенденция увеличения значения отношения SO_4/Cl перед эксплозивными событиями 1987-1990 гг. [Мелекесцев и др., 1993].

С 2003 г. автором проводится относительно регулярный мониторинг химического состава Верхне-Юрьевских источников. В период с 2003 г. по 2010 г. наблюдается постоянное снижение величины отношения SO_4/Cl, (с 1.13 до 0.75). Учитывая отсутствие данных режимных наблюдений за 2006-2009 гг., трудно определить, происходило ли это снижение постепенно или ступенчато. Также нельзя сделать однозначные выводы о том, вызвано ли предшествующее снижение показателя «серным» извержением, произошедшим в 2005-2006 гг. на северо-восточном склоне Северного кратера (Июльское фумарольное поле) [Котенко и др., 2007] или подготовкой к активному периоду 2009-2010 гг.,

сопровождавшемуся серией взрывов из Активной воронки [Котенко и др., 2010, 2012]. Значимых колебаний в химическом составе воды в этот период отмечено не было. Однако, при практически ежегодном опробовании (2010-2022 гг.) удалось выявить отклик системы на вулканические события. Осенью 2016 г. начался новый этап эруптивной активности вулкана. За 5 лет до этого был отмечен рост отношения SO_4/Cl, продолжавшийся до 2017 г. Резкое увеличение (по сравнению с 2014 г.) концентраций Cl^- (на 20-59 %) и SO_4^{2-} (38-70 %), сопровождавшееся ростом отношения SO_4/Cl в воде, зафиксировано за 2.5 месяца до начала извержения в 2016 г., что является прямым следствием увеличения поступления магматического флюида в гидротермальную систему. Высокие значения анионов сохранялись и в 2017 г. Начиная с 2019 г., несмотря на продолжающееся извержение, наблюдается снижение концентраций анионов до значений предэруптивного периода 2013-2014 гг. Однако, отношение SO_4/Cl, несколько сократившееся к 2020 г., остается стабильно высоким (~1.1).

Параллельно с изменением химического состава термальных вод было выявлено утяжеление изотопов $\delta^{18}O$ и δD в пробах 2016-2017 гг. относительно 2014 г. [Калачева, Таран, 2019]. К опубликованным данным на график (Рисунок 4.2) добавлены точки по состоянию на 2020 г. и 2022 г.

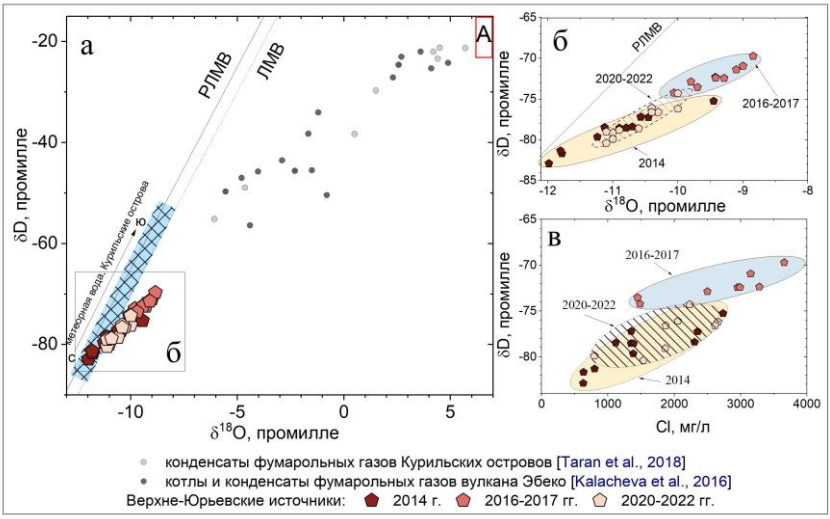

Рисунок 4.2. – Изотопный состав Верхне-Юрьевских источников (по данным 2014-2022 гг.): а) соотношение $\delta^{18}O$ к δD. А – область распространения андезитовых вод, по [Таран и др., 1989]. РЛМВ – региональная линия метеорных вод, по [Чешко, 1994], ЛМВ – глобальная линия метеорных вод, по [Craig, 1961]. Стрелка С-Ю обозначает изменение изотопного состава поверхностных вод от северных к южным островам; б) соотношение $\delta^{18}O$ к δD для Верхне-Юрьевских источников (увеличенный фрагмент) с выделением характерных распределений данных по отдельным периодам; в) соотношение Cl к δD для Верхне-Юрьевских источников (2014-2022 гг.) с выделением характерных распределений данных по отдельным периодам

Обобщение полученных результатов сводится к следующему. Изотопные составы вод Верхне-Юрьевских источников, по данным опробования 2014 г., локализуются вблизи линии метеорных вод, но с заметным положительным сдвигом по $\delta^{18}O$ и δD. В этих водах наблюдается высокая корреляция между концентрациями Cl-ионов и величинами δD и $\delta^{18}O$. Точки данных 2016 г. и 2017 г. лежат на продолжении тренда, отмеченного для проб 2014 г. Одновременно с утяжелением изотопного состава в термальных водах увеличилась концентрация хлорид-ионов, что, согласно [Taran, Zelenski, 2014], является признаком увеличения доли магматической воды в питании термальных вод и вулканических паров.

В предэруптивный период, с октября 2015 г. по сентябрь 2016 г., был выявлен рост концентраций SO_2, CO_2 и H_2 во всех фумарольных газах, а также HCl в высокотемпературных газах вулкана Эбеко. Кроме того, отмечено изменение изотопного состава воды в конденсатах этих газов [Котенко и др., 2022]. То есть, увеличение концентраций сульфат- и хлорид-ионов, рост отношения SO_4/Cl и изменение изотопного состава в термальных водах и вулканических газах происходило одновременно, что, на наш взгляд, дополнительно подтверждает наличие единой гидротермальной системы. По состоянию на 2020 г. и 2022 г., для Верхне-Юрьевских источников наблюдалось восстановление предэруптивных (2014 г.) значений изотопного состава, концентрации хлорид-ионов и приближение отношения SO_4/Cl к многолетнему среднему значению (~ 1.0).

Таким образом, наиболее явный отклик гидротермальной системы вулкана Эбеко на его извержение в 2016 г. (рост отношения SO_4/Cl и утяжеление изотопного состава воды) был отмечен только в подготовительный период, когда происходило увеличение дегазации магматической системы, питающей вулкан. Через некоторый промежуток времени вновь наблюдается значительное снижение, в первую очередь, концентраций сульфат- и хлорид-ионов, т.е. разбавление исходного состава. Более того, в 2022 г. зафиксированы наиболее низкие концентрации за всю историю наблюдения за вулканом. Возможно, продолжающееся извержение изменило гидрологические условия разгрузки источников, и, пока идет извержение, гидротермальная система будет «разбавляться» метеорной водой и в дальнейшем.

Водные и водно-грязевые котлы встречаются практически на всех фумарольных полях вулкана Эбеко. Среди них выделяются два типа: 1) небольшие временные, возникающие в период снеготаяниями или после дождей на пониженных участках в местах сосредоточения маломощных парогазовых струй; 2) крупные длительноживущие, образующиеся в результате гидротермальных взрывов на местах расположения крупных фумарол. Механизм их образования, на примере Юго-Восточного поля вулкана Эбеко, рассмотрен в работе [Котенко, Котенко, 2014]. Период существования котлов первого типа составляет от нескольких дней до одного-двух месяцев, второго – несколько десятков лет. Анионный состав небольших котлов характеризуется преобладанием SO_4^{2-} над Cl^- в широком диапазоне соотношений SO_4/Cl (от 1 до 100). В длительноживущих крупных котлах после образования содержится кипящий высокоминерализованный (>100 г/л) раствор хлоридного состава с

отрицательными значениями pH. Впоследствии состав воды меняется, количество хлорид-ионов уменьшается, а содержание сульфат-ионов возрастает. Наиболее длинный ряд наблюдений существует только для крупных долгоживущих котлов одного из фумарольных полей вулкана (Северо-Восточное). Помимо низкотемпературных фумарол (<110°C), в пониженных участках поля всеми исследователями отмечалось наличие 1-2 крупных и более десятка маломощных кипящих котлов [Сидоров, 1966; Никитина, 1978 и др.]. Анализ существующих данных, включая авторские, показал, что химический состав котлов изменяется во времени и чувствителен к событиям, происходящим на вулкане. Так, в 2005 г., после образования Июльского поля [Котенко и др., 2007], в котлах произошло резкое снижение концентрации Cl^-. В течение нескольких лет, при небольшом росте концентраций SO_4^{2-}, тенденция к сокращению хлора в воде наблюдаемого котла сохранялась, следовательно, постепенно увеличивалось отношение SO_4/Cl. В 2017 г., после начала текущего извержения, в составе воды снова произошли резкие изменения: концентрация хлорид-ионов возросла, весовое соотношение SO_4/Cl уменьшилось до единицы. Анионный состав воды в котле в этом году соответствовал данным, полученным в 2001 г. и 1955 г. При повторном посещении поля в 2019 г. на месте котла наблюдалась только парогазовая струя, которая фиксируется и на аэрофотоснимках 2020 г. и 2021 г.

4.2. Гидрологическая и гидрохимическая эволюция кратерного озера

Химический состав оз. Горячее, как и любого кратерного озера, зависит от ряда факторов: от количества серы и хлора, поступающих с фумаролами, расположенными на дне озера, степени разбавления метеорными водами, интенсивности взаимодействия озерных вод с породой дна озера, а также от дебита и состава питающих его термальных вод. Несмотря на значительный интерес к вулкану Эбеко, регулярный геохимический мониторинг термопроявлений в его привершинной части не проводился. Однако, набор данных, полученных по составу кратерного озера в 1950-1960-х гг. и в период с 2001 г. по настоящее время, позволяет проследить трансформацию катионного состава озера, определить изменение содержания главных анионов и их соотношения, а также сопоставить их с периодами активизации вулкана (Рисунок 4.3). Для построения графиков использованы данные из работ [Иванов, 1957; Сидоров, 1966; Храмова, 1976; Котенко и др., 2012; Калачева, Волошина, 2022].

Анализ всех существующих данных показал, что эволюция химического состава вод озера происходила следующим образом. В 1951-1952 гг. отмечался $Na\text{-}Cl\text{-}SO_4$ тип вод с минерализацией ~7 г/л и pH < 2. На фоне постепенного ослабления фумарольной активности в кратере во второй половине 1950-х – начале 1960-х гг., при стабильных концентрациях сульфата (~2 г/л) начало снижаться содержание хлора и натрия. Это привело к уменьшению минерализации (до 4 г/л) и изменению гидрохимического типа вод на $Al\text{-}Cl\text{-}SO_4$.

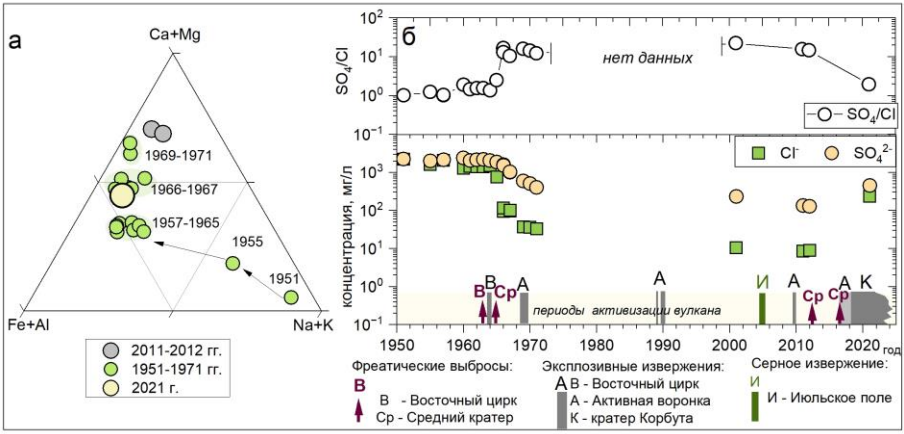

Рисунок 4.3. – Изменение химического состава вод оз. Горячее во времени: а) трансформация катионного состава; б) изменение содержания Cl и SO_4 и их отношения в сопоставлении с периодами извержения вулкана Эбеко

После фреатического извержения в озере (08.08.1965 г.), на фоне ослабления гидротермальной активности в кратере, резко снизилась концентрация Cl^- до значений менее 100 мг/л и более плавно – концентрация SO_4^{2-}. Весовое отношение SO_4/Cl возросло более чем в 10 раз и составило ~15. В 1967-1970 гг. в анионном составе воды озера происходило дальнейшее снижение содержания хлорид- и сульфат-ионов, отношение SO_4/Cl при этом оставалось примерно постоянным. В 1971 г. фумарольная активность на этом участке почти завершилась. Отсутствие данных о химическом составе озерных вод с 1972 по 2000 гг. не позволяет сделать выводы о поведении озера в период извержений вулкана, произошедших в конце 1980-х гг., однако известно, что озеро в этот период было холодным, термальной активности в кратере не наблюдалось. В 2001 г. были отмечены такие же, как в 1971 г., низкие концентрации SO_4^{2-} (235 мг/л) при весовом соотношении SO_4/Cl = 22. Вулканические события 2005-2011 гг., включая подводные фреатические взрывы, не повлияли на концентрации и отношения анионов. Некоторое снижение отношений SO_4/Cl стало следствием уменьшения концентрации SO_4^{2-} до 200 мг/л. В результате опробования 2021 г. выявлен рост концентраций хлорид-ионов до 230 мг/л и сульфат-ионов до 460 мг/л; весовое соотношение SO_4/Cl уменьшилось до 2. Возможно, увеличение содержания хлорид-ионов в воде указывает на поступление глубинного флюида в озеро, вызванное текущим извержением вулкана. Также нельзя исключать тот факт, что изменения в озере связаны исключительно с поступлением большого количества пепла, содержащего водорастворимые комплексы серы и хлора, выбросы которого регулярно происходят из расположенного рядом кратера Корбута.

На основе представленных данных и выводов к главе сформулировано **третье защищаемое положение** (стр. 6-7).

.

ГЛАВА 5. ВЫНОС МАГМАТИЧЕСКИХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

5.1. Гидротермальный вынос магматических летучих (Cl и S)

Гидротермальный вынос магматических летучих (Cl и S) для отдельных вулкано-гидротермальных систем Курильских островов показан в различных работах диссертанта [Калачева, Котенко, 2013; Калачева и др., 2017, 2018, 2022, 2023; Kalacheva et al., 2015, 2016, 2017]. В обобщающей статье [Taran, Kalacheva, 2019] впервые приведены данные об измеренных гидротермальных потоках хлора и серы для всей Курильской островной дуги, а также выполнен их сравнительный анализ с данными о прямом фумарольном выносе этих элементов постоянно дегазирующими вулканами.

Для каждой из рек, дренирующих вулкано-гидротермальные системы с ультракислыми водами, был рассчитан индивидуальный гидротермальный сток серы и хлора. На примере р. Юрьева продемонстрирована методика расчета. Река собирает все воды Верхне-Юрьевских термальных источников и впадает в Охотское море со средним расходом 2.0 $м^3$/с. В устье река содержит в среднем 0.5-0.7 г/л хлорид-ионов и 1.8-2.0 г/л сульфат-ионов, что в пересчете составляет вынос 110 т/сутки (Cl) и 340 т/сутки (SO_4). Количество серы эквивалентно 220 т/сутки потока SO_2. По сравнению с фумарольным выносом вулкана Эбеко в спокойные периоды (<5 т/сутки HCl и <20 т/сутки SO_2+H_2S) [Kalacheva et al., 2016], гидротермальный поток этих элементов значительно выше. Измеренный суммарный гидротермальный вынос магматических летучих (Cl и S) в Охотское море и Тихий океан со всего о. Парамушир составляет 150 т/сутки и 170 т/сутки, соответственно. Из них более 70% приходится на р. Юрьева.

Для оценки структуры общего выноса сульфат- и хлорид-ионов с речным стоком в прибрежную акваторию о. Парамушир, были проведены расчеты, которые показали, что существует дополнительный сток растворенного хлора и серы (~15 % от гидротермального и ~35 % от гидротермального, соответственно). Максимальные потоки хлора (более 1 т/сутки) осуществляются реками, берущими начало на склонах потухших вулканов, где есть обширные старые сольфатарные поля. Наибольшее количество серы выносится реками, дренирующими крупные зоны гидротермально измененных пород, широко развитых в осевой части хребта Вернадского.

По аналогии с реками о. Парамушир, были рассчитаны гидротермальные выносы магматического хлора и серы водотоками, дренирующими очаги разгрузок вулкано-гидротермальных систем других островов: Шиашкотан, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир (Рисунок 5.1). Для расчетов была выполнена коррекция содержания хлора и сульфата в соответствии с данными, полученными для о. Парамушир. Из всех проанализированных проб были вычтены фоновые концентрации Cl^- (5 мг/л) и SO_4^{2-} (5 мг/л), имеющие атмосферное происхождение.

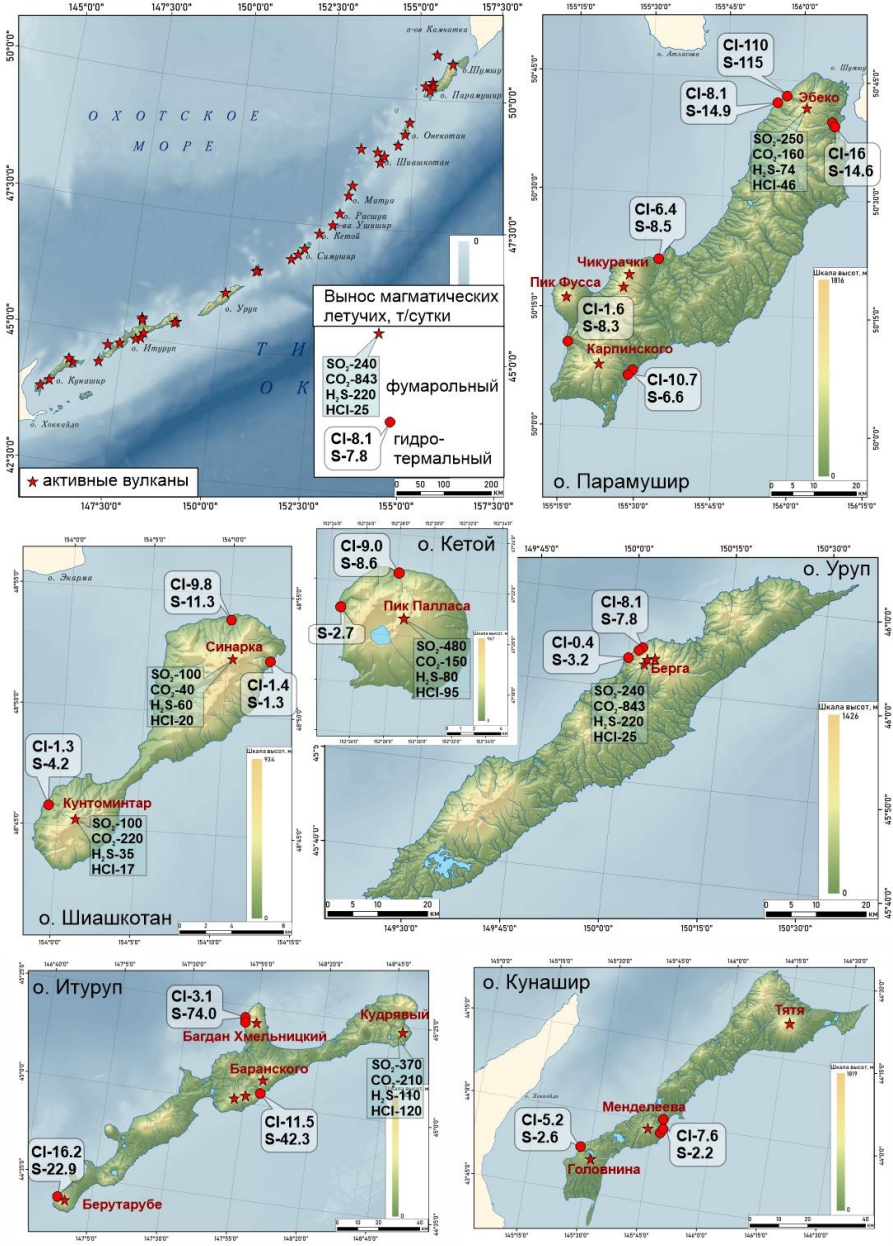

Рисунок 5.1. – Данные по гидротермальному и фумарольному выносам магматических летучих (тонн/сутки) в пределах Курильских островов

Общий уточненный измеренный вынос хлора реками, дренирующими вулкано-гидротермальные системы шести Курильских островов, составляет 230 ± 30 т/сутки Измеренный гидротермальный поток серы (S) составляет 360 ± 50 т/сутки. Следует учесть, что хлор является консервативным элементом и после растворения в подземных водах уже практически не участвует в процессах вторичного минералообразования, тогда как сера может теряться в процессе диспропорционирования SO_2 за счет образования H_2S, а также за счет осаждения элементарной серы и серосодержащих минералов (сульфиды, ангидрит, алунит и др.) по пути фильтрации или на поверхности. Следовательно, оцененный гидротермальный вынос серы может быть сильно занижен по сравнению с его количеством, привносимым в гидротермальную систему с магматическим флюидом.

Распределение гидротермальных потоков магматических летучих вдоль Курильской дуги указывает на их значительную неравномерность (см. Рисунок 5.1). Максимальные значения отмечаются в р. Юрьева, которая ежесуточно выносит в Охотское море ~110 тонн Cl. Более высокие оценки измерены только для гидротермального стока из кальдеры Йеллоустон (США) (140-200 т/сутки; [Ingebritsen et al., 2001; Hurwitz et al., 2007]).

Данные о фумарольном выносе летучих вулканами Курильских островов, измеренном в 2015-2017 гг., опубликованы в работе [Taran et al., 2018]. На Рисунке 5.1, в дополнение к гидротермальному выносу, показаны оцененные значения фумарольного потока магматических летучих для каждого из включенных в расчеты вулканов. По данным авторов, посредством фумарольной деятельности этих семи вулканов, расположенных на шести островах, на поверхность ежесуточно выносится 990 ± 150 тонн общего количества серы ($S_{tot} = SO_2 + H_2S$). Рассчитанное количество поступающего в атмосферу HCl составляет ~300 ± 60 т/сутки. Следовательно, измеренный в настоящей работе гидротермальный поток магматического хлора (~230 ± 30 т/сутки) сопоставим с фумарольным выносом (составляет ~80 % от него) и должен учитываться при оценках баланса летучих в Курило-Камчатском регионе.

Сравнительный анализ полученных данных с опубликованными оценками по вулканическим дугам Японии [Shinohara, 2013] и других регионов мира [Hilton et al., 2002; Wallace, 2005; Fischer, 2008; Kagoshima et al., 2015] показали, что суммарные (вулканические + гидротермальные) потоки, нормированные на протяженность Курильской гряды, аналогичны суммарным нормированным потокам, полученным для Японских островов, но существенно отличаются от оцененных для зон субдукции нормированных потоков в меньшую сторону.

5.2. Химическая эрозия и вынос растворенного вещества

Первые попытки оценить химическую эрозию северных Курильских островов (Парамушир и Шиашкотан) сделаны в работах [Kalacheva et al., 2015, 2019]. Также были выполнены расчеты для отдельных речных бассейнов островов Уруп [Калачева и др., 2021] и Итуруп [Калачева и др., 2022]. Для расчетов использованы данные, включающие катионы (Na, K, Ca, Mg) и SiO_2 (с

поправкой на фоновые концентрации этих элементов в дождевых водах), а также величины расходов рек (в $м^3/с$). Измерение расходов (ошибки измерений, как правило, составляют 10-15 % и зависят от сложности геометрии створа и величины расхода) проводилось в летний период.

По данным 2017-2022 гг., общий вынос растворенных катионов вместе с SiO_2 в речных водах о. Парамушир составляет ~500 т/сутки. С учетом площади о. Парамушир (~1000 $км^2$), поверхностное низкотемпературное выветривание пород реками этого типа можно оценить в 65 ± 10 $т/км^2$/год. Смешанная эрозия районов острова, подвергшихся гидротермальному метаморфизму, составляет 200 ± 40 $т/км^2$/год. Река Юрьева, дренирующая Верхне-Юрьевские источники, ежесуточно выносит около 90 тонн породообразующих компонентов. Это примерно пятая часть от общего выноса породообразующих компонентов водотоками о. Парамушир. Площадь распространения ультракислых термальных вод ограничивается постройкой вулкана Эбеко (~2 % от общей площади). Следовательно, объем химической эрозии с участием этих вод в 10 раз больше, чем средний по острову, и составляет около 1100 ± 200 $т/км^2$/год [Kalacheva et al., 2019].

Объем низкотемпературного химического выветривания центральной части о. Шиашкотан в разных водосборных бассейнах в среднем колеблется от 10 до 50 $т/км^2$/год [Калачева и др., 2022; Kalacheva et al., 2015]. Смешанная химическая эрозия западного склона вулкана Кунтоминтар, рассчитанная на основании обобщенных данных по гидрохимическому стоку данной площади, составляет 400 ± 80 $т/км^2$/год, а северо-западного склона вулкана Синарка – 615 ± 120 $т/км^2$/год. Высокие значения определяются современными гидротермальными процессами, присутствием ультракислых термальных вод, а также наличием обширных полей гидротермально измененных пород, содержащих водорастворимые, преимущественно сульфатные, минеральные комплексы.

На основании полученных результатов сформулировано **четвертое защищаемое положение** (стр. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование ультракислых вулкано-гидротермальных систем в большой степени связано со специфической структурой вулканических аппаратов, а также с локальными гидрогеологическими особенностями. Абсолютное большинство таких систем расположено в пределах континентальных окраин и островных дуг, обрамляющих Тихий океан. Максимальное количество выходов ASC-вод выявлено в Японии и России (Курильские острова).

Автором проведены многолетние комплексные исследования ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод, встречающихся на склонах некоторых вулканов Курильских островов. Применяя единый подход к обработке геохимических данных, охарактеризованы 11 групп термальных источников вулканов Эбеко (о. Парамушир), Синарка и Кунтоминтар (о. Шиашкотан), Берга и Три Сестры (о. Уруп), Баранского (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир).

Используя геохимические индикаторы, выявлены особенности поведения макрокомпонентов и микроэлементов в связи с локальными условиями фильтрации и разгрузки термальных вод. Показано, что основными процессами, влияющими на формирование химического состава ASC-вод Курильских островов, являются разбавление холодными грунтовыми водами и/или смешение с термальными водами другого типа, например, с более глубинными хлоридно-натриевыми водами.

Рассмотрены химические и изотопные индикаторы взаимосвязи ультракислых термальных вод и состояния вулкана-хозяина (на примере вулкана Эбеко (о. Парамушир)) Обнаружено, что Верхне-Юрьевские источники реагируют на изменение состояния вулкана Эбеко до наступления периода активизации и могут быть перспективным объектом для геохимического мониторинга состояния вулкана.

Впервые получены количественные оценки гидротермального потока магматических летучих (Cl и S) вдоль Курильской дуги. На основе прямых измерений показано, что гидротермальный вынос магматических летучих сравним с фумарольным и должен учитываться в общем балансе летучих в зонах субдукции, а скорость химической эрозии вулканических построек с участием ультракислых вод более чем на порядок превышает скорость выветривания пресными поверхностными водами.

Полученные результаты имеют не только научную, но и практическую значимость. Они важны для определения стратегии геохимического мониторинга состояния активных вулканов, содержат новые данные о геотермальном потенциале Курильских островов, могут быть использованы при построении гидрогеологических карт Курильских островов разных масштабов. Количественные оценки выноса магматических летучих и породообразующих компонентов ультракислыми термальными водами имеют важное значение для расчета геохимических циклов элементов в зонах субдукции, для экологических оценок состояния природных вод региона. Оценки интенсивности химической эрозии пород необходимы для прогноза устойчивости вулканических построек и оценки риска оползневых процессов. Созданная геоинформационная система по термоминеральным водам Курильских островов полезна при уточнении рекреационных ресурсов Сахалинской области и составлении туристических маршрутов на отдельные острова.

Диссертационная работа прошла многократную апробацию на различных научных мероприятиях, как общероссийских, так и международных. Достоверность полученных результатов подтверждается значительным объемом полученного автором фактического материала, использованием современного высокоточного оборудования в сертифицированных аналитических лабораториях. За серию работ «Геохимия ультракислых вулканических вод Курило-Камчатского региона» автор стала лауреатом премии Дальневосточного отделения Российской академии наук имени профессора Софьи Ивановны Набоко (Постановление президиума ДВО РАН от 19.06.2024 г. №29).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ (в хронологическом порядке)

1. Rychagov S.N., *Kalacheva E.G.,* Belousov V.I. Hydrodynamic structure of North-Paramushir hydrothermal-magmatic system (Kuril Island) // Geothermal Energy – The Baseload Renewable Resource. GRC, 2002. – p. 103-112.
2. *Калачева Е.Г.* Применение метода водного баланса для изучения условий питания подземных вод северной части о. Парамушир, Курильские острова // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2008. – № 2. – Вып. 12. – С. 87-94.
3. *Калачева Е.Г.,* Котенко Т.А. Химический состав вод и условия формирования Верхне-Юрьевских термальных источников (о. Парамушир, Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2013. – № 2. – Вып. 22. – С. 55-68.
4. *Калачева Е.Г.* Котенко Т.А. Гидрогеохимия западного склона вулкана Кунтоминтар (о. Шиашкотан, Курилы) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2014. – № 2. – Вып. 24. – С. 12-26.
5. *Калачева Е.Г.,* Котенко Т.А., Котенко Л.В., Волошина Е.В. Геохимия термальных вод и фумарольных газов о. Шиашкотан (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. – 2014. – № 5. – С. 12-26.
6. *Kalacheva E.,* Taran Y., Kotenko T. Geochemistry and solute fluxes of volcano-hydrothermal systems of Shiashkotan, Kuril Islands // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2015. – V. 296. – P. 40-54.
7. *Калачева Е.Г.,* Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нуждаев А.А. Геохимия парогидротерм Кошелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 3. – С. 41-56.
8. *Kalacheva E.,* Taran Y., Kotenko T., Hattori K., Kotenko L., Solis-Pichardo G. Volcano–hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: Geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2016. – V. 310. – P. 118-131.
9. *Калачева Е.Г.,* Таран Ю.А., Котенко Т.А., Ингуаджиато С., Волошина Е.В. Гидротермальная система вулкана Менделеева, о. Кунашир, Курильские острова: геохимия и вынос магматических компонентов // Вулканология и сейсмология. – 2017. – № 5. – С. 18-36.
10. *Kalacheva E.,* Taran Y., Voloshina E., Inguaggiato S Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2017. – V. 346. – P. 10-20.
11. Inguaggiato S., Cardellini C., Taran Y., *Kalacheva E.* The CO_2 flux from hydrothermal systems of the Karymsky volcanic Centre, Kamchatka // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2017. – V. 346. – P. 1-9.
12. Taran Y., *Kalacheva E.,* Inguaggiato S., Cardellini C., Karpov G. Hydrothermal systems of the Karymsky Volcanic Centre, Kamchatka: Geochemistry, time evolution and solute fluxes // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2017. – V. 346. – P. 28-39.

13. *Калачева Е.Г.,* Таран Ю.А., Волошина Е.В., Котенко Т.А. Геохимия термальных вод о. Кетой (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. – 2018. – № 3. – С. 21-35.
14. Taran Y., Zelenski M., Chaplygin I., Malik N., Campion R., Inguaggiato S., Pokrovsky B., *Kalacheva E.,* Melnikov D., Kazahaya R., Fischer T. Gas Emissions From Volcanoes of the Kuril Island Arc (NW Pacific): Geochemistry and Fluxes // Geochemistry, Geophysics and Geosystems. – 2018. – V. 19(6). – P. 1859-1880.
15. Taran Y., *Kalacheva E.* Role of hydrothermal flux in the volatile budget of a subduction zone: Kuril arc, NW Pacific // Geology. – 2019. – V. 47(1). – P. 87-90.
16. *Калачева Е.Г.,* Таран Ю.А. Процессы, контролирующие изотопный состав (δD и $\delta^{18}O$) термальных вод Курильской островной дуги // Вулканология и сейсмология. – 2019. – № 4. – С. 3-17.
17. Taran Y., *Kalacheva E.* Seawater-rock interaction at Ushishir volcano-hydrothermal system, Kuril Islands // E3S Web Conf. 2019. – V. 98. – Art. 01049.
18. *Kalacheva E.,* Kotenko T., Voloshina E. Chemical weathering fluxes from Paramushir volcanic island (Kuril Island arc, Russia) // E3S Web Conf. 2019. – V. 98. – Art. 08007.
19. *Kalacheva E.* Processes Responsible of Variations in the δ18O – δD values of Thermal Waters from the Kuril Islands (Russia) // E3S Web Conf. 2019. – V. 98. – Art. 12008.
20. 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.
21. Taran Y., *Kalacheva E.*, Dvigalo V., Melnikov D., Voloshina E. Evolution of the crater lake of Maly Semyachik volcano, Kamchatka (1965-2020) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2021. – V. 418. – Art. 107351.
22. *Калачева Е.Г.,* Таран Ю.А., Котенко Т.А., Волошина Е.В. Геохимия кислых термальных вод острова Уруп (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. – 2021. – № 5. – С. 63-78.
23. *Калачева Е.Г.,* Мельников Д.В., Волошина Е.В., Карпов Г.А. Геохимия вод кратерного озера вулкана Малый Семячик // Вулканология и сейсмология. – 2022. – № 3. – С. 28-42.
24. *Калачева Е.Г.,* Волошина Е.В. Геохимическая характеристика термальных источников привершинной части вулкана Эбеко // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2022. – № 2. – Вып. 54. – С. 6-19.
25. *Калачева Е.Г.,* Таран Ю.А., Котенко Т.А., Волошина Е.В., Эрдниева Д.М. Кислые сульфатно-хлоридные воды вулкана Баранского (Итуруп, Курильские о-ва): состав и транспорт магматических и породообразующих компонентов // Вулканология и сейсмология. – 2022. – № 5. – С. 31-48.
26. *Калачева Е.Г.,* Котенко Т.А., Волошина Е.В., Эрдниева Д.Ю. Береговые термальные источники центральной части о. Итуруп: Макро- и микроэлементный составы // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2022. – № 3. – Вып. 55. – С. 32-44.
27. *Калачева Е.Г.,* Таран Ю.А., Волошина Е.В., Тарасов К.В., Мельников Д.В., Котенко Т.А., Эрдниева Д.Ю. Кратерное озеро Кипящее в кальдере вулкана

Головнина: геохимия воды и газов, вынос магматических летучих // Вулканология и сейсмология. – 2023. – № 1. – С. 3-20.
28. Taran Y., *Kalacheva E.* Seawater hydrothermal system in the middle of the Kuril Arc: Yankich Island, Ushishir Archipelago // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2023. – V. 436. – Art. 107784.

Публикации по экспедиционным работам:

1. Таран Ю.А., *Калачева Е.Г.* Курильская экспедиция РНФ, июль-август 2016 г.: вплавь за летучими // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2016. – № 3. – Вып. 31. – С. 84-93.
2. *Калачева Е.Г.* Экспедиционные исследования Курильских островов в 2020 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2020. – № 4. – Вып. 48. – С. 101-107.
3. *Калачева Е.Г.* Экспедиционные исследования Курильских островов в 2021 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2021. – № 3. Вып. 51. – С. 101-110.
4. *Калачева Е.Г.* Морская экспедиция на Курильские острова летом 2022 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2022. – № 3. – Вып. 55. – С. 32-44.

Кандидатская диссертация:

Калачева Е.Г. Геохимические особенности подземных вод в области активного вулканизма (на примере хребта Вернадского, о. Парамушир, Курилы). Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности – 25.00.09. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Новосибирск. 2004.

Свидетельство о регистрации РИД:

Калачева. Е.Г., Долгая А.А., Волошина Е.В. Термальные воды Курильских островов. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2024622502. Дата государственной регистрации в Реестре баз данных: 06.06.2024 г.