УДК 546.02:550.461, 550.426:553.497 (571.66)

Н.А. Буданцева 1 , А.Ю. Бычков 2 , Ю.Н. Чижова 3 , Ю.К. Васильчук 4 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ δ^{18} О И δ D В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАМЧАТКИ 5

Определен изотопный состав кислорода и водорода воды и конденсата спонтанных газов из геотермальных источников в районе вулканов Узон, Карымский и в Долине гейзеров на Камчатке. Установлено, что вода источников изотопически тяжелее конденсата газов на 4-11% по δ^{18} О и на 16-46% по δ D, что характеризует процесс изотопного фракционирования при высокой температуре, сопровождающийся обогащением термальных вод тяжелыми изотопами. Анализ распределения δ^{18} О и δ D в гидротермальных водах показал наличие генетической связи термальных и метеорных вод.

Ключевые слова: Камчатка, гидротермальные источники, конденсат пара, метеорные воды, изотопы кислорода и водорода, изотопное фракционирование.

Введение. Изотопные исследования подземных вод в современных вулканических областях проводятся уже несколько десятков лет для того, чтобы объяснить происхождение этих вод и решить ряд актуальных прикладных задач по их использованию.

Установлено, что геотермальные системы содержат воды следующих основных типов: 1) андезитовые воды — переработанные морские воды, которые поднимаются к поверхности в районах с андезитовым вулканизмом или конвергентным платформенным вулканизмом. Значения δ^{18} O и δ D такой воды составляют в среднем $\pm 10\pm 2$ и $\pm 20\pm 10\%$ соответственно; 2) ювенильные воды — воды, поступающие из мантии или ядра Земли и никогда не участвовавшие в гидрологическом цикле;

3) магматическая вода — отделившийся водный компонент, находящийся в равновесии с магмой; 4) метеорная вода — вода атмосферных осадков (дождь, снег, речная и озерная вода, подземные воды); 5) океанская вода.

В большинстве геотермальных систем изотопный состав воды относительно постоянен и близок к изотопному составу локальных метеорных вод данного района. Значения δ^{18} О часто демонстрируют характерное обогащение (изотопно-кислородный сдвиг) относительно изотопного состава локальных метеорных вод, что является следствием двух процессов — изотопного обмена между водой и паром при температуре не выше 220 °C и изотопным обменом с вмещающими породами.

Один из наиболее изученных геотермальных районов Камчатки — кальдера Узон, где проводились изотопные исследования гидротермальных источников. Данные, приведенные в работе А.Д. Есикова

[2] и И.П. Луговой с соавторами [3], показали, что преобладают воды с легким изотопным составом кислорода и водорода ($\delta^{18}O = -13,7\%$, $\delta D = -118\%$), у которых соотношение $\delta^{18}O$ и δD соответствует уравнению Крейга для метеорных вод. Об этом же косвенно свидетельствует и почти постоянный изотопный состав углерода углекислого газа гидротерм кальдеры Узон (-3,0% к PDB), что, вероятно, объясняется единым источником газа. Исследование изотопного состава парового компонента гидротерм Узона показало, что пар изотопически легче воды на 4,5-9,8% по $\delta^{18}O$ [2].

Методика исследований. Задача нашей работы — исследование распределения изотопов кислорода и водорода между газовой фазой и жидкостью геотермальных источников Камчатки. Ранее этот вопрос был изучен мало. Можно лишь упомянуть работу А.Д. Есикова [2], исследовавшего состав газопаровой фазы гидротермальных источников. Вместе с тем эффекты изотопного фракционирования в системе газ—жидкость имеют принципиальное значение для объяснения природы термальных вод. Цель работы — объяснить особенности распределения изотопов кислорода и водорода в системе газ—жидкость в природных термальных источниках. Эти данные получены впервые за счет применения новой методики отбора представительных проб газопаровой фазы.

Для отбора проб конденсата из источников разработан специальный прибор, который позволяет отбирать газопаровую смесь максимально корректно, не внося искажений из-за загрязнения каплями жидкой фазы или частичной конденсации пара. Источник накрывали газосборным прибором, к которому шлангом присоединен холодильник. В холодильник

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, ст. науч. с., канд. геогр. н., *e-mail*: nadine.msu@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, доц., канд. геол.-мин. н., *e-mail*: bychkov@geol.msu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, ст. науч. с., канд. геогр. н., *e-mail*: eacentr@yandex.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, проф., докт. геол.-мин. н., *e-mail*: vasilch@geol.msu.ru

⁵ Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ (гранты 08-05-01068 и 10-05-00986) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт 02.740.11.0337).

из емкости подавалась холодная вода. Конденсат поступал в сборный флакон объемом 50 мл.

Прибор изготовлен из полипропилена, в котором установлены отражатели брызг и дефлегматор с сеткой из того же материала для отсекания мелких капель. Температуру контролирует термодатчик. Разница между температурой в источнике и на стенке установки не превышала $1\,{}^{\rm o}{\rm C}$.

Поток газа регулировался глубиной погружения установки и дебитом источника. Условия подбирали таким образом, чтобы вода вытекала из холодильника с температурой не более 30 °C. Если поток газа из источника был слишком сильным, то глубину погружения установки уменьшали, и избыток потока выходил через край.

После установки систему промывали сначала паром, а затем конденсатом в течение 5—10 мин, после чего к выходу холодильника подключали пробосборник и отбирали 2 пробы по 50 мл. Время опробования одного источника составляет около 2 час. Степень загрязнения конденсата каплями жидкости — менее 0,1%, что оценено по содержанию труднолетучих компонентов (Na, Sr) и лабораторными экспериментами.

Образцы гидротермальных вод и конденсата пара проанализированы в лаборатории стабильных изотопов географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на масс-спектрометре «Delta-V» со стандартной опцией газ-бенч. При измерении δ^{18} О анализируемые образцы уравновешивались с CO_2 в течение 24 час, при измерении δ D уравновешивание в присутствии платинового катализатора происходит за 40 мин. Для измерений использован международный стандарт среднеокеанской воды SMOW-V, а также международные лабораторные стандарты МАГАТЭ и изотопной лаборатории Австрийского технологического института.

Результаты изотопных исследований гидротермальных вод Камчатки. Кальдера Узон расположена в центральной части Восточной вулканической зоны Камчатки. В пределах кальдеры Узон выявлены крутопадающие тектонические нарушения, к которым приурочены выходы термальных вод [2, 3]. Нами для термальных вод кальдеры Узон получены значения δ^{18} О, составляющие от -2.8 до -13.2%, и значения δ^{18} О от -70.9 до -116.8%; более легкий изотопный состав получен для конденсата газов — от -10.9 до -17.8% по δ^{18} О и от -93.9 до -135.6% по δ^{D} (табл. 1, рис. 1).

Один из районов широкого проявления поверхностной гидротермальной активности на Камчатке — Долина гейзеров. Гидротермы вскрываются здесь в виде горячих и кипящих источников, гейзеров, паровых струй, грязевых и водных котлов. Основной областью питания для перегретых вод служат вулканическая постройка Кихпиныч и водораздельная площадь по бортам долины р. Гейзерная. В воде одного из геотермальных источников в Долине гей-

Таблица 1

Изотопный состав термальных вод и искусственного конденсата спонтанных газов кальдеры Узон, Камчатка

| Номер образца | δ ¹⁸ O, ‰ | δD, ‰ | | | | | | |
|-----------------|----------------------|-------------|--|--|--|--|--|--|
| Вода источников | | | | | | | | |
| И6-31в | -8,62 | -70,93 | | | | | | |
| И6-32в | -8,29 | -75,72 | | | | | | |
| И6-38в | -13,16 | -116,79 | | | | | | |
| И6-40в | -5,12 | -89,41 | | | | | | |
| И6-43в | -4,43 | -72,98 | | | | | | |
| И6-44в | -2,81 $-79,83$ | | | | | | | |
| Искусствен | ный конденсат спонта | анных газов | | | | | | |
| И6-31к | -13,97 | -93,86 | | | | | | |
| И6-32к | -15,55 | -102,42 | | | | | | |
| И6-38к | -17,77 | -132,87 | | | | | | |
| И6-40к | -15,63 | -135,61 | | | | | | |
| И6-43к | -12,73 $-108,58$ | | | | | | | |
| И6-44к | -10,89 | -113,02 | | | | | | |

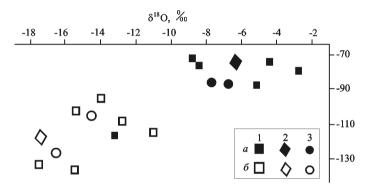


Рис. 1. Изотопный состав термальных вод (а) и искусственного конденсата спонтанных газов (δ), отобранных в гидротермальных водах Камчатки в 2006 г.: 1 — кальдера Узон, 2 — Долина гейзеров, 3 — вулкан Карымский

зеров нами получены значения, по δ^{18} О составлявшие -6,38%, а по $\delta D = -76,75\%$, конденсат спонтанных газов характеризовался значительно более легким изотопным составом: $\delta^{18}O = -17,41\%$, $\delta D = -122,61\%$ (рис. 1).

Вулкан Карымский — один из самых активных вулканов Камчатки. Он входит в одноименную группу. состоящую из 9 эруптивных центров (Карымский вулканический центр). Молодые кальдерные депрессии благоприятны для формирования гидротермальных систем. Их инфильтрационное водное питание обеспечивается благодаря обильным атмосферным осадкам (на отметках около 600 м — не менее 2000 мм/ год) и высокой проницаемости кольцевых разломных зон и вулканитов, слагающих борта и склоны кальдер. Для термальных вод Карымской кальдеры мы получили следующие изотопные значения: $\delta^{18}O = -7$ и -8%о, $\delta D = -87$ и -88%о; искусственный конденсат спонтанных газов характеризовался более легким изотопным составом: значения δ^{18} О составили -14 и -16%, а $\delta D = -106$ и -128% (табл. 2, рис. 1).

| спонтанных газов в районе вулкана Карымский, Камчатка | |
|---|---|
| Изотопный состав термальных вод и искусственного конденсата | |
| т а оли ца | 4 |

| Номер образца | δ ¹⁸ O, ‰ | δD, ‰ | | | | |
|--|----------------------|---------|--|--|--|--|
| Вода источников | | | | | | |
| И6-3в | -7,88 | -86,67 | | | | |
| И6-8в | -6,97 | -87,7 | | | | |
| Искусственный конденсат спонтанных газов | | | | | | |
| И6-3к | -16,38 | -127,81 | | | | |
| И6-8к | -14,32 | -105,84 | | | | |

Обсуждение результатов. Использование изотопных методов при исследовании гидротерм позволяет уточнить их генезис и определить долевое участие исходных генетических компонентов. Параллельное исследование изотопного состава парового компонента гидротерм дает представление о процессах, влияющих на первоначальный изотопный состав вод, питающих гидротермы. Изотопный состав водного и газового компонентов гидротерм изучали в Италии, Новой Зеландии, Исландии, Венесуэле, США (Йеллоустоунский и Лассенский национальные парки, Стимбоут-Спринг, Солтон-Си), на Гавайских островах, в Мексике, Японии, России (Чукотка и Курило-Камчатский регион).

Изотопный состав конденсата фумарольных газов вулкана Килауэа (Гавайи) показал, что горячие фумаролы в основном питаются за счет метеорных вод, а примесь магматических вод очень мала. Изотопный состав конденсата фумарольных газов из кратера вулкана варьирует в зависимости от температуры фумарол от -2 до -7% для δ^{18} O и от -23 до -66% для δ D (для фумарол с температурой $300\,^{\circ}$ C), от -11,6 до -14,4% для δ^{18} O и от -35 до -72% для δ D (для фумарол с температурой $98\,^{\circ}$ C); при этом изотопный состав конденсата отвечает зависимости, характерной для метеорных вод, несмотря на то что локальные метеорные воды (дожди) характеризуются более тяжелым изотопным составом: δ^{18} O составляет от -0,9 до -1,3%, а δ D — от -1 до -9% [6].

Изотопные исследования геотермальных источников Исландии показали, что вода скважин и гейзера вблизи г. Рейкьявик формируется из вод ледника, расположенного на значительном расстоянии. Наряду с низкими значениями содержания δD (от -115 до -117%), в некоторых скважинах обнаружено его довольно высокое содержание (до -8%), что объяснялось проникновением океанской воды в горячие воды.

Изотопные исследования гидротерм Бродлендского геотермального поля в Новой Зеландии, выполненные В. Гиггенбахом, показали, что термальные воды изученного района имеют метеорное происхождение. Установлено, что в водах скважины значения δD варьируют от -41.8 до -33%, а $\delta^{18}O$ — от -4.4 до -3.6%. Водяной пар изотопически легче воды на 2.5% для $\delta^{18}O$ и на 4% для δD . Разница

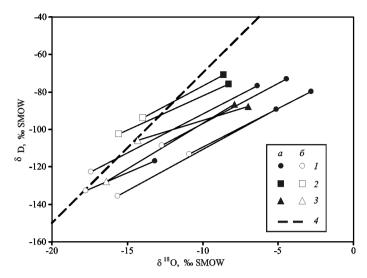


Рис. 2. Соотношение изотопного состава кислорода и водорода в воде (a) и конденсатах спонтанных газов (δ) современных гидротермальных систем Камчатки: 1 — Кальдеры Узон, 2 — Дачные источники Мутновской геотермальной системы, 3 — источники Академии наук, 4 — линия метеорных вод

в изотопном составе воды и пара соответствовала равновесным условиям между фазами при данной температуре [5].

Изотопные исследования гидротермальных систем Японии показали, что основным источником питания гидротерм служат метеорные воды. Примесь океанских вод выявлена в прибрежных термальных водах, в которых содержание δ^{18} О и δ D занимает промежуточное положение между значениями этих величин для океанской и местной метеорной воды. Например, воды термальной системы Ибусуки, объединяющей многочисленные источники вдоль восточного побережья п-ова Сацума на о. Кюсю, также представляют собой смесь метеорной воды и морских рассолов и характеризуются значениями δ^{18} О от -6 до -2% и δ D от -30 до -10% [4].

Традиционно считалось, что хлоридно-натриевые геотермальные воды на побережье Чукотки связаны с современными или немного метаморфизированными морскими водами. Однако изотопный состав вод, отобранных из 9 групп геотермальных источников, значительно отличается от изотопного состава вод Берингова моря. Так, значения δ^{18} О варьируют от -11,1 до -17,6%, а значения δD — от -93 до -134%, в то время как для морской воды значение δ^{18} О составляет -1,3%, для δD оно равно -10% [8].

Изучение изотопного состава водорода и кислорода термальных растворов из геотермальных систем Курило-Камчатского региона, начатое еще в конце 70-х гг. XX в., показало наличие генетической связи термальных вод с атмосферными осадками, а для некоторых источников установлено взаимодействие термальных вод с вмещающими породами, что демонстрирует изотопный сдвиг по δ^{18} O [2].

Вода гидротерм Нескучнинского источника вулкана Руруй и воды некоторых источников гидротер-

 $\begin{tabular}{ll} T аблица & 3 \\ \begin{tabular}{ll} Φ фективная температура, рассчитанная по сдвигу изотопов кислорода (T_0) и водорода (T_0) между изотопным составом газовой и жидкой фазы исследованных гидротерм <math display="block"> \begin{tabular}{ll} T аблица & 3 \\ \end{tabular}$

| | Y | | | 1 | | | | | | |
|---|---------------------------|----------------------|---------|----------------------|---------|---------------------------|---------------------------|--|--|--|
| Номер образца Точка отбора про | Tours orfore moful | Вода | | Конденсат | | T 0C | T 9C | | | |
| | точка отоора прооы | δ ¹⁸ O, ‰ | δD, ‰ | δ ¹⁸ O, ‰ | δD, ‰ | <i>T</i> _{O,} °C | T _{D,} °C | | | |
| Кальдера Узон | | | | | | | | | | |
| И6-38 | Закопушка | -13,16 | -116,79 | -17,77 | -132,87 | 115 | 137 | | | |
| И6-40 | _"_ | -5,12 | -89,41 | -15,63 | -135,61 | 23 | 62 | | | |
| И6-43 | Сковородка | -4,43 | -72,98 | -12,73 | -108,58 | 36 | 80 | | | |
| И6-44 | Небольшой котелок | -2,81 | -79,83 | -10,89 | -113,02 | 39 | 85 | | | |
| И6-58 | Серный бугор | -6,38 | -76,75 | -17,41 | -122,61 | 23 | 63 | | | |
| Дачные источники Мутновской геотермальной системы | | | | | | | | | | |
| И6-31 | Паровая струя | -8,62 | -70,93 | -13,97 | -93,86 | 94 | 113 | | | |
| И6-32 | Небольшой источ- ник | -8,29 | -75,72 | -15,55 | -102,42 | 51 | 102 | | | |
| Источники Академии наук | | | | | | | | | | |
| И6-3 | Небольшой источ- ник | -7,88 | -86,67 | -16,38 | -127,81 | 34 | 70 | | | |
| И6-8 | Бессточный котел «Алский» | -6,97 | -87,7 | -14,32 | -105,84 | 50 | 129 | | | |

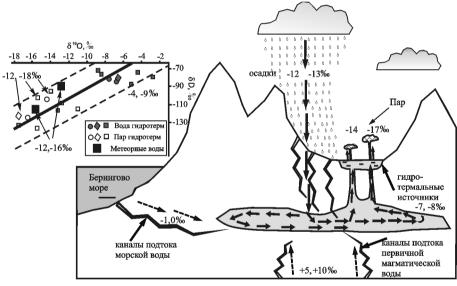


Рис. 3. Принципиальная схема питания гидротерм на основе анализа их изотопнокислородного и дейтериевого состава

мального месторождения Горячий пляж (о. Кунашир, Курильская дуга) по изотопному составу близки к линии локальных метеорных вод. Так, дождевая вода в районе исследований характеризовалась значениями δ^{18} O от -7.6 до -13.6%, δ D — от -23 до -102%. Для термальных вод указанных источников получены значения δ^{18} O от -3.8 до -10.9%0 и δ D — от -45 до -71%0.

Типичным примером островной геотермальной системы, гидротермальные флюиды которой сформировались при непосредственном участии океанских вод, может служить прибрежная геотермальная система о-ва Янкича. Здесь некоторые из прибрежных гидротермальных источников характеризуются изотопным составом, близким к таковому в воде бухты Кратерная: δ^{18} O составляет -0.5%, δ D равно -5% [2].

Исследование изотопного состава термопроявлений в Долине гейзеров подтвердило общую для Камчатки и других геотермальных районов закономерность — генетическую связь термальных и метеорных вод, значения δD и $\delta^{18} O$ здесь составили в атмосферных осадках от −93 до −98‰ и от −13,9 до −14,1‰ соответственно, в термальных водах — от -86 до -115‰ и от -8,8 до -14,4% соответственно. Изотопный состав вод Мутновского геотермального района ($\delta^{18}O = -13.2 \div -13.8\%$ $\delta D = -103 \div -113\%$) близок к изотопному составу атмосферных осадков, он в целом тяжелее, чем изотопный состав пара ($\delta^{18}O = -14,2 \div -21,5\%$, $\delta D = -98 \div -130\%$

Таким образом, видно, что термальные воды изотопно обогащаются при отделении пара. По нашим данным, пар обеднен тяжелыми изотопами кислорода и водорода почти в 2 раза относительно конденсатов и линии метеорных вод (табл. 3, рис. 2). Среди всех проб выделяется проба воды из закопушки на точке И6-38 на Рудном поле в кальдере Узон, где изотопный состав жидкой фазы близок к таковому для газовой фазы. Это можно объяснить тем, что здесь жидкая фаза представлена вторичным конденсатом, который образовался вблизи поверхности. Эта особенность формирования вод Рудного поля отмечена и для химического состава вод [1].

По изотопному сдвигу между газовой и жидкой фазами можно оценить эффективную температуру испарения или конденсации

в системе жидкость-газ. Для оценки температуры использовано уравнение из работы [7]. Результаты расчетов по этому уравнению (табл. 3) показали, что эффективная температура, рассчитанная по сдвигу изотопов водорода (62-137 °C), всегда выше, чем рассчитанная по сдвигу изотопов кислорода (23–115 °C). В большинстве случаев рассчитанные эффективные температуры не соответствуют температуре в термальных источниках (96–100 °C). Это указывает на неравновесные условия испарения в системе жидкость-газ и объясняется кинетическим изотопным эффектом при испарении воды в газовый пузырек (что выражается в изменении скорости испарения при замене в молекуле испаряющейся воды тяжелых изотопов легкими). Это приводит к накоплению тяжелых изотопов при испарении воды в

бессточных котлах. Отсутствие равновесия в системе жидкость—газ в термальных источниках необходимо учитывать при изучении химического состава вод и конденсатов спонтанных газов.

Заключение. Оценив полученные нами изотопные данные для воды и конденсата пара в различных геотермальных системах Камчатки, а также определения, выполненные предшественниками, мы пришли к выводу о преимущественно атмосферном питании геотермальных источников. Об этом свидетельствует близкий к таковому в атмосферных осадках изотопный состав как кислорода, так и водорода, в то же время участие океанских и глубоких ювенильных вод по этим материалам нам представляется менее значимым, хотя совсем исключать их нельзя (рис. 3).

Особенно это относится к гидротермам, расположенным вблизи побережий океана, и, вероятно, к гидротермам, находящимся в районах, где вулканическая деятельность особенно активна и по трещинам возможно поступление пара из глубокозалегающих горизонтов. Более широкий (по сравнению с метеорными водами) диапазон вариаций δD и $\delta^{18}O$ в термальных водах — результат изотопного фракционирования в процессе пароотделения при движении гидротерм к поверхности, их смешивания с холодными водами и обмена с вмещающими породами. Более легкий изотопный состав конденсата спонтанных газов наглядно показывает процесс изотопного фракционирования при высокой температуре, сопровождающийся обогащением термальных вод тяжелыми изотопами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Бычков А.Ю.* Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). М.: Геос, 2009. 124 с.
- 2. Есиков А.Д. Изотопная гидрология геотермальных систем. М.: Наука, 1989. 208 с.
- 3. Луговая И.П., Карпов Г.А., Загнидко В.Н., Березовский Ф.И. Происхождение спонтанных газов и термальных вод современной рудообразующей гидротермальной системы Узон на Камчатке по изотопным данным // Сов. геология. 1987. № 10. С. 99—107.
- 4. Сакаи Х., Мацубая О. Изотопная геохимия термальных вод Японии и ее роль в распознавании природы рудообразующих растворов Куроко // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977. С. 510—549.

- 5. *Ферронский В.И.*, *Поляков В.А*. Изотопия гидросферы. М.: Наука, 1983. 277 с.
- 6. Hinkley T.K., Quick J.E., Gregory R.T., Gerlach T.M. Hydrogen and oxygen isotopic compositions of waters from fumaroles at Kilauea summit, Hawaii // Bull. Volcanol. 1995. N 57. P. 44–51.
- 7. *Horita J., Wesolowski D.J.* Liquid—vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58, N 16. P. 3425–3437.
- 8. *Polyak B.G., Lavrushin V.Yu., Cheshko A.L.* et al. Geothermal Resources of the Chukchi Peninsula // Proceed. World Geothermal Congress 2005. Turkey, Antalya; 24–29 April 2005.

Поступила в редакцию 17.05.2010

N.A. Budantseva, A.Yu. Bychkov, Ju.N. Chizhova, Yu.K. Vasil'chuk

DISTRIBUTION OF δ^{18} O AND δD IN HYDROTHERMAL WATERS OF THE KAMCHATKA PENINSULA

Isotope composition of oxygen and hydrogen was determined for both water and condensate of spontaneous gases of geothermal springs near the Uzon and Karymsky volcanoes and in the Geyser Valley of the Kamchatka Peninsula. Water of the springs is isotopically heavier than the condensate of gases: by 4–11‰ for $\delta^{18}O$ and by 16–46‰ for δD . This is the obvious result of isotope fractioning under high temperature leading to the enrichment of thermal waters with heavier isotopes. The analysis of $\delta^{18}O$ and δD distribution in hydrothermal waters shows the genetic links between thermal and meteoric waters.

Key words: the Kamchatka Peninsula, hydrothermal springs, vapor condensate, meteoric waters, isotopes of oxygen and hydrogen, isotope fractioning.