

УДК 550.41

ЩЕЛОЧНЫЕ ВОДЫ УЛЬТРАОСНОВНОГО МАССИВА Г. СОЛДАТСКОЙ (КАМЧАТКА): ХИМИЧЕСКИЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ, МИНЕРАЛОГИЯ И ^{14}C -ВОЗРАСТ ТРАВЕРТИНОВ

© 2023 г. Ю. А. Таран¹, Д. П. Савельев^{1,*}, Г. А. Пальянова²,
член-корреспондент РАН Б. Г. Покровский³

Поступило 20.12.2022 г.
После доработки 09.01.2023 г.
Принято к публикации 16.01.2023 г.

Впервые дано подробное описание источников щелочных вод ($\text{pH} > 10$), обнаруженных в пределах ультраосновного массива г. Солдатской на п-ове Камчатский Мыс (Камчатка). Химический состав вод источников и зависимость отношений и концентраций некоторых компонентов от pH соответствуют участию этих вод в процессе современной серпентинизации ультраосновных пород массива. В воде наиболее щелочных источников ($\text{pH} 12.3$) обнаружен растворенный водород в концентрации примерно 0.6 ммоль/л. Поведение изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) карбонатов, осаждающихся из вод этих источников, отличается от известного тренда для “метеогенных” травертинов, связанных с серпентинизацией ультрабазитов. Возраст травертинов, определенный радиоуглеродным методом, близок к современному.

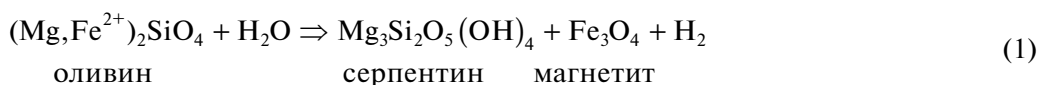
Ключевые слова: щелочные воды, п-ов Камчатский Мыс, ультраосновные породы, серпентинизация, возраст травертинов

DOI: 10.31857/S2686739722602897, **EDN:** FFTATX

Формирование природных вод с pH выше 11 за последние несколько десятилетий, начиная с работы Барнса и др. [1], привлекло внимание многих исследователей из-за широчайшего спектра вопросов, проблем и приложений, которые возникают при изучении этого природного феномена. В большинстве случаев такие воды являются продуктом современной серпентинизации ультраосновных пород. Они известны как на суше в самых разных тектонических обстановках, так и на морском дне — на срединных хребтах или в

преддуговых зонах. Научные и прикладные задачи, которые связаны с формированием таких вод, варьируют от происхождения абиогенных углеводородов и жизни, палеоклиматологии, химической эрозии до водородной энергетики и захоронения углекислоты. С обширной литературой, посвященной этим проблемам, можно ознакомиться в ряде обзоров и статей (например, в [2–4]).

Основным химическим процессом, приводящим к серпентинизации ультраосновных пород, может служить обобщенная реакция:



На самом деле процесс этот достаточно сложный, многоступенчатый, различные его аспекты

подробно рассмотрены в нескольких работах. В работе [5], например, проведено термодинамическое моделирование серпентинизации в различных геохимических обстановках в широком интервале температур с участием как пресной, так и морской воды. На суше серпентинизация осуществляется, как правило, с участием грунтовых вод при температуре окружающей среды в закрытых по отношению к атмосфере условиях. Гиперщелочными (термин, принятый в литературе) принято считать воды с pH выше 10. Высокие pH

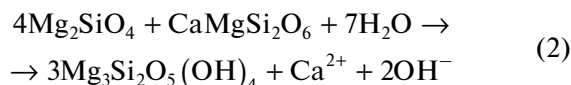
¹Институт вулканологии и сейсмологии
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Петропавловск-Камчатский, Россия

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

³Геологический институт Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: saveliev@kscnet.ru

в самом обобщенном виде получаются за счет гидролиза минералов [4]:



Высокие рН разгружающихся источников способствуют поглощению атмосферной углекислоты и последующему отложению карбонатов кальция, иногда доломитизированных — так называемых, метеогенных травертинов (например [6]). Такие источники практически всегда видны на поверхности, благодаря шлейфам травертиновых выходов. Травертины состоят главным образом из кальцита и арагонита и характеризуются специфическим изотопным составом углерода и кислорода, как правило, отличающимся от состава атмосферного CO_2 и, благодаря кинетическим эффектам фракционирования, имеющим примерно линейный тренд на графике $\delta^{18}\text{O}$ от $\delta^{13}\text{C}$ (например [7] и ссылки в этой работе). Поскольку метеогенные травертины формируются при участии атмосферной углекислоты, содержание радиоуглерода в них соответствует времени осаждения. Поэтому травертины гиперщелочных источников могут быть использованы в целях геохронологии, если удастся опробовать достаточно мощные слои травертиновых отложений [8, 9].

Самая северная находка таких высокощелочных вод (примерно 58°с.ш.) — это ультраосновной массив Tablelands на острове Ньюфаундленд (Канада) [10]. Насколько нам известно, в России такие воды описаны не были. Даже в известной монографии Крайнова и др. “Геохимия подземных вод” [11] щелочные воды не упоминаются, если не считать скважинных рассолов Кольского п-ва, природа которых не обсуждается.

При проведении полевых работ в 2012 г. [12, 13] на Камчатке в пределах п-ва Камчатский Мыс на склонах горы Солдатская были обнаружены щелочные источники вод (далее “Солдатские”), имеющих рН от 10.6 до 11.2. Полевые работы 2022 г. позволили провести детальные исследования и выявить источники вод, имеющих рН выше 12. В этой статье мы приводим первые результаты изучения химического и изотопного состава воды 8 источников, а также данные о минералогии и изотопном составе ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) сопутствующих травертинов, включая их радиоуглеродный возраст.

Гипербазиты довольно широко распространены в южной части п-ова Камчатский Мыс, они образуют покровы и зоны серпентинитового меланжа мощностью от первых до сотен метров [14]. Наиболее крупное тело гипербазитов площадью около 70 км^2 расположено в верховьях р. Белой — массив горы Солдатской (рис. 1). Глубина эрози-

онного вреза по долине р. Белой достигает 800 м. Перидотиты массива г. Солдатской представлены шпинелевыми гарцбургитами, лерцолитами и дунитами. Важной особенностью гипербазитов массива г. Солдатской является неравномерная серпентинизация пород от полностью серпентинизированных разностей, иногда превращенных в серпентинитовые глины вдоль тектонических зон, до практически свежих пород, в которых содержание серпентина не превышает 0.5%.

Все опробованные источники разгружаются на достаточно крутых склонах, образуя небольшие, стекающие по склону ручьи, русла которых покрыты светлыми осадками травертинов от чисто белого до желто-бурого цвета. На рис. 2 показано расположение опробованных источников в долине левого притока р. Белой на абсолютных высотах 480–580 м (230–330 м выше уровня р. Белой). Все источники (Б1–Б7) находятся на борту левого берега, самые верхние, Б5 и Б6, на высоте около 40 м над дном ущелья. На краю берегового откоса видна линейная разгрузка источников, отмеченная белыми шлейфами травертинов. Источники Б1–Б6 представляют собой небольшие (примерно $20 \times 20 \text{ см}^2$ или меньше) ванны в цементированных породах. Источник Б7 разгружается из тектонической трещины (рис. 2, врезка), появившейся, видимо, в результате раскола травертинового чехла при сейсмических подвижках. Источник Б10 находится в борту аллювиальной террасы р. Белой на высоте около 10 м над уровнем реки, абсолютная отметка — 385 м. В стороне от источника в склоне наблюдается цоколь террасы — коренной выход интенсивно серпентинизированных и сцементированных карбонатом обломков гипербазитов, который, видимо, является водупором для грунтовых вод. Источник Б10 отличается протяженным, около 30 м, травертиновым шлейфом светло-бурой окраски. Ни в одном из опробованных источников визуально не наблюдалось присутствие свободных газов.

МЕТОДЫ

Расходы опробованных источников очень небольшие, существенно ниже 1 л/с. На месте выходов измерялись рН, температура и концентрация растворенного водорода датчиком УУ-400 (Китай) (табл. 1). Химический состав вод определялся в лаборатории методом ионной хроматографии, щелочность — потенциометрическим титрованием. Изотопный состав воды источников (δD и $\delta^{18}\text{O}$) анализировали в ГИН РАН на изотопном анализаторе Pícargo L2140-i. Результаты для воды представлены в δ — единицах относительно стандарта V-SMOW. Точность определения величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD составила ± 0.1 и $\pm 1\text{‰}$ соответственно. Изотопный состав углерода и кислорода травертинов определяли в Институте геологии Нацио-

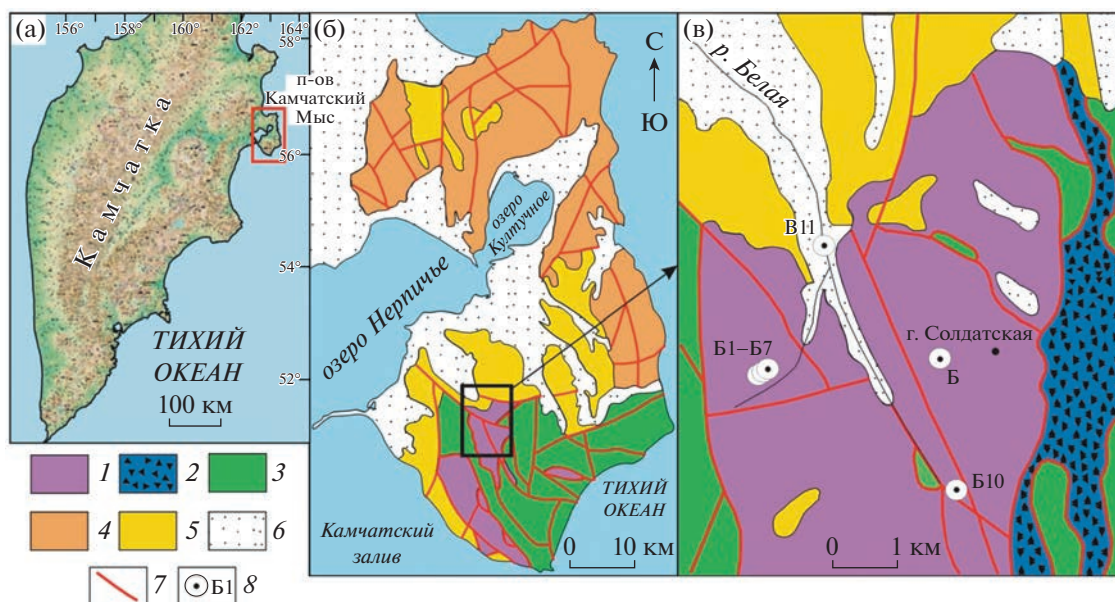


Рис. 1. Полуостров Камчатский Мыс на карте Камчатки (а); тектоническая карта полуострова Камчатский Мыс и упрощенная геологическая карта изучаемой территории (б, в) по [15]. 1 – дуниты и гарцбургиты Солдатского массива (на В), меловые габбро, гипербазиты и серпентинитовый меланж офиолитовой ассоциации (на Б); 2 – серпентинитовый меланж; 3 – меловые вулканогенно-кремнистые образования смагинской и пикежской свит; 4 – мел-палеогеновые образования Кроноцкой палеодуги; 5 – плиоцен-эоплейстоценовые морские образования ольховской свиты; 6 – рыхлые четвертичные образования различного генезиса; 7 – основные разломы; 8 – места отбора проб. Точка Б – неопробованные источники.

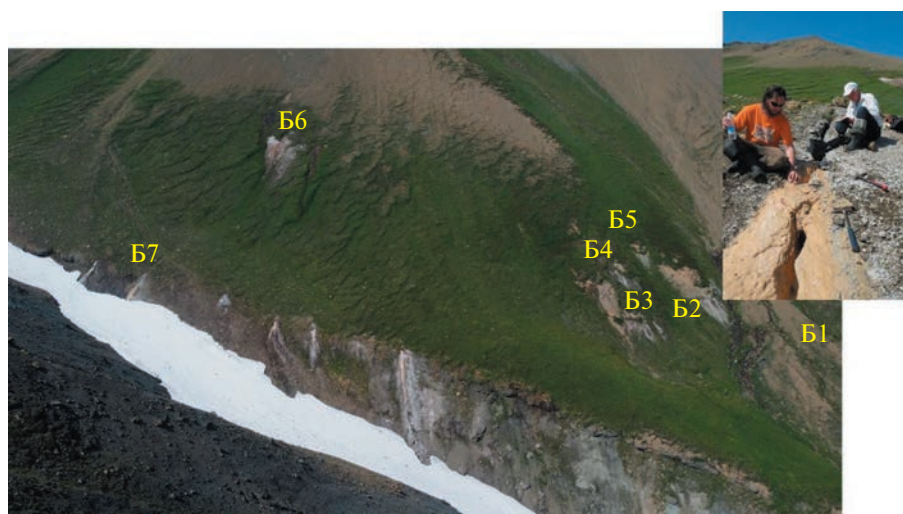


Рис. 2. Источники долины левого притока р. Белой. Во вставке источник Б7, разгружающийся из глубокой трещины с желтым травертином. Фото Ивана Савельева.

нального университета Мексики. Анализ был выполнен с использованием опции Gas Bench II на масс-спектрометре MAT 253 (“Thermo”, Германия). Для калибровки был использован CO_2 с сертифицированным изотопным составом. Разложение проб и стандартов С-О-1 и NBS-19 проводилось с помощью 100%-й H_3PO_4 при 50°C . Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ приводятся в промилле (‰)

относительно стандарта V-PDB. Точность определения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ составляет $\pm 0.1\text{‰}$.

Рентгеноструктурный анализ проводили также в Институте геологии Национального университета Мексики на дифрактометре Malvern Panalytical Empyrean (45 kV, 40 mA, $4 < 2\theta < 80^\circ$). Идентификацию фаз проводили с использованием программы Highcore v. 4.5.

Таблица 1. Координаты источников, абсолютные отметки высот и полевые характеристики. *S* — удельная проводимость

№	Объект	Широта, с.ш.	Долгота, в.д.	Абс. высота, м	<i>T</i> °C	pH	<i>S</i> , µS
Б1	источник	56°12.05′	162°54.02′	518	4.5	9.83	134
Б2	— “ —	56°12.02′	162°53.82′	543	8.1	10.27	165
Б3	— “ —	56°12.01′	162°53.81′	557	6.2	10.91	218
Б4	— “ —	56°11.98′	162°53.75′	542	4.2	10.58	120
Б5	— “ —	56°11.96′	162°53.73′	569	5.7	9.96	139
Б7	— “ —	56°11.94′	162°53.80′	547	4.2	11.58	412
Б10 верх	— “ —	56°10.87′	162°56.39′	410	6.6	12.23	1264
Б10 низ	— “ —	56°10.87′	162°56.39′	400	8.1	12.01	1044
Б11	река	56°12.74′	162°54.54′	244	4.3	8.86	103

Радиоуглеродный анализ проводили в лаборатории BETA ANALYTIC (США) методом AMS (Accelerator Mass Spectrometer). Результаты нормализовались по стандарту щавелевой кислоты II (NIST SRM 4990C) и корректировались с помощью стандарта, не содержащего ^{14}C CO_2 (IAEA C-1).

Точность измерения была лучше, чем $\pm 5\%$ по современному стандарту. Радиоуглеродные данные выражены в обычных возрастах ^{14}C , согласно [16]. Расчеты индексов насыщения проводились с помощью программы SOLVEQ с улучшенной базой термодинамических данных [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав вод. Химический состав вод опробованных источников приведен в табл. 2. Воды только двух источников, Б7 и Б10, имеют заметную минерализацию, причем явно хлоридно-натриевого состава. Они же отличаются наивысшими значениями pH (11.6 и 12.3). Воды остальных источников чрезвычайно разбавлены, они фактически пресные, но с высоким pH. Все воды почти бессульфатные, с суммарной концентрацией $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ менее 250 мг/л.

Сумма концентраций карбонатных компонентов в пробах, для которых потенциометрический анализ не был выполнен, определялась из ионного баланса. Отношение $r = \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ рассчитывалось с учетом равновесия $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$, т.е. $r = 10^{(\log K - \text{pH})}$, где *K* — константа равновесия. В расчете учитывались величины, определенные в лаборатории. В координатах Na—Cl (рис. 3 а) наблюдается смещение пресных поверхностных вод и хлоридно-натриевых вод более глубоких горизонтов. Природа этих Na—Cl-вод неясна, но, скорее всего, это воды, связанные с меловыми морскими осадками. Рисунки 3 б и 3 в показывают связь между pH, отношениями $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ и

$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. Эти графики, практически для всех исследованных щелочных источников, ассоциированных с ультраосновными породами, весьма похожи (например [8]). С ростом щелочности падает концентрация магния до уровня десятков мкг/л в результате осаждения брусита. Воды источников Б1—Б7 и Б10 пересыщены по отношению к кальциту, арагониту, тальку и серпентину (хризотил), а по отношению к бруситу наблюдается характерная зависимость от pH; брусит становится пересыщенным при pH выше 11. Индексы насыщения определяются как логарифмы отношений произведений активности в реальных растворах к теоретическим произведениям активности при данных температурах.

Точки изотопного состава воды источников (табл. 2), если нанести их на диаграмму $\delta D - \delta^{18}\text{O}$, лягут несколько выше линии Крейга, примерно на 6‰ по δD , но близко к региональной линии метеорных вод, построенной для Камчатского региона в работе [18].

В водах двух источников, Б7 и Б10, был обнаружен растворенный водород. Причем в источнике Б10 его концентрация оказалась весьма высокой, около 0.6 ммоль/л, т.е. половина растворенного газа пришлась на водород. В источнике Б7 растворенного H_2 примерно в 20 раз меньше.

СОСТАВ ТРАВЕРТИНОВ

Минералогия. В табл. 3 приведены данные рентгеноструктурного и изотопных анализов, полученные для травертинов опробованных источников. Рентгеноструктурный анализ показал, что травертины сложены или преимущественно кальцитом, или арагонитом, в Б4 еще и магнезитом. Полиморфизм карбонатных осадков различной природы изучался многими авторами. В случае метеогенных травертинов было показано, что кальцит осаждается при более высоких pH, чем

Таблица 2. Химический и изотопный состав вод Солдатских источников

№	Б1	Б2	Б3	Б4	Б5	Б7	Б10.1	Б10.2	Б11
							верх	низ	река
$T^{\circ}\text{C}$	4.5	8.1	6.2	4.2	5.7	4.2	6.6	8.1	4.3
pH (поле/лаб)	9.1/9.83	9.61/10.27	10.53/10.91	10.21/10.58	—/9.96	11.5/11.58	12.1/12.3	—/11.91	—/8.86
Cl^-	6.8	6.3	10.3	6.1	6.1	32	162	139	2.4
SO_4^{2-}	1.1	1.0	1.4	2.1	0.40	0.56	0.40	0.65	1.3
Na^+	7.5	6.7	15.0	3.6	3.8	47	172	147	2.8
K^+	1.6	1.3	1.5	1.0	3.3	1.9	3.3	2.8	0.2
Ca^{2+}	3.4	8.3	13.8	7.8	6.7	2.0	2.8	4.6	8.7
Mg^{2+}	9.6	13.8	4.1	9.6	13.7	0.72	0.35	0.54	8.2
HCO_3^-	56	63	28	32	73	36	48	53	56
CO_3^{2-}	11	36	65	33	19	80	197	150	2
$\text{H}_2(\text{раст})$	0	0	0	0	0	0.032	0.61	0.32	0
$\delta\text{D} \text{ ‰}$	—83.2		—86.9			—87.2	—85.8		—80.4
$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$	—12.0		—12.8			—12.5	—12.9		—12.1

Концентрации в мг/л; концентрация растворенного водорода в ммоль/л. Цифры курсивом — рассчитанные концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} , см. текст.

арагонит (напр., [19]), но, кроме pH, важную роль играет и степень пересыщения раствора по отношению к тому или иному минералу. Из таблицы следует, что травертины наиболее щелочных источников Б10 состоят на 99% из кальцита, а травертины источников Б3, Б4 и Б7 в основном сложены арагонитом. Однако в источнике Б5 с pH ниже 10 тоже осаждается травертин в основном кальцитового состава, поэтому в нашем случае связь между pH раствора и полиморфизмом карбонатов кальция неоднозначна.

Изотопный состав углерода и кислорода травертинов. Изотопный состав углерода и кислорода травертинов показаны на рис. 4, в координатах

$\delta^{18}\text{O}$ от $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB), где добавлены фигуративные точки травертинов наиболее известных гиперщелочных вод Омана, Калифорнии, Северной Италии и Ньюфаундленда [7, 8, 10]. Для травертинов первых трех систем наблюдается корреляция между $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в широком диапазоне значений, примерно от 0 до -25‰ с наклоном примерно 1:1. Изотопно-тяжелым конечным членом этого тренда, похожего на тренд смешения, служит атмосферная углекислота, а наиболее изотопно-облегченные значения доходят до величин, характерных для органического углерода. Этот общий тренд, как показано в недавних работах, является не результатом смешения, а продуктом процессов

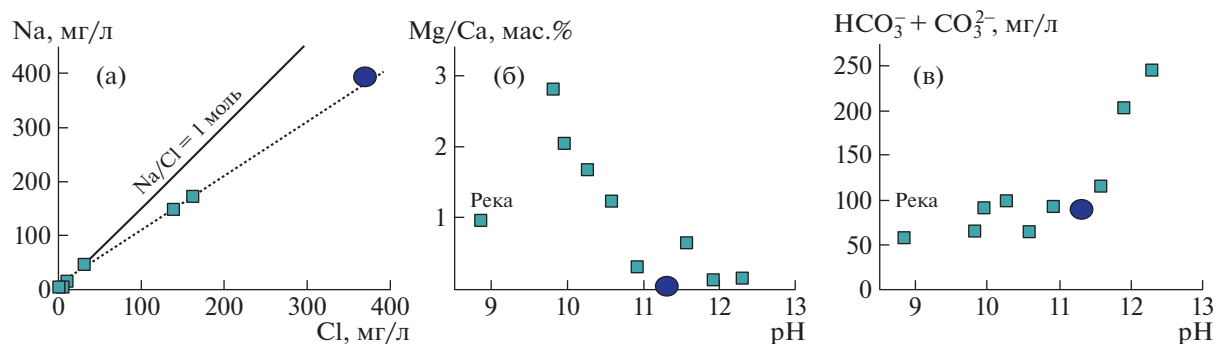


Рис. 3. (а) — График смешения в координатах концентраций Na от Cl; (б и в) — зависимость отношения Mg/Ca (весовые отношения) и суммы концентраций карбонатов от pH. Синий символ — данные из сообщения [13] (проба D1270), анализ сделан из воды источника Б10.

Таблица 3. Данные рентгеноструктурного анализа, изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) и ^{14}C -возраст травертинов

№	pH	Арагонит	Кальцит	Магнезит	$\delta^{13}\text{C}$ VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ VPDB	^{14}C -возраст, лет
Б3	10.53	91.9	0	0	-12.4	-9.2	—
Б4	10.21	62.4	6.6	31	-2.2	-9.5	—
Б5	9.96	0	97.8	0	-5.7	-10.4	—
Б7	11.5	95.2	4.8	0	-10.7	-9.5	1180 ± 30
Б10 верх	12.1	0	99.8	0	-17.7	-17.0	114 ± 0.4
Б10 низ	11.9	—	—	—	-16.9	-16.2	104 ± 0.4

кинетического изотопного фракционирования при осаждении карбонатов в результате растворения атмосферного CO_2 в воде с высоким pH [7, 8]. Температуры источников первых трех систем, расположенных в бесснежных регионах с теплым климатом, в среднем выше 20°C , источники Омана имеют температуры выше 30°C . Однако точки для Солдатских травертинов существенно выпадают из этого тренда — они ложатся значительно правее него и не коррелируют между собой. Там же ложатся точки для травертинов Ньюфаундленда [10]. Источники Ньюфаундленда имеют температуры $8\text{--}15^\circ\text{C}$, Солдатские источники — от 4 до 8°C . Возможно, что наблюдаемый эффект

как-то связан с температурой разгрузки источников и осаждения карбонатов. Необходимо проанализировать значительно больший набор образцов, как воды, так и травертинов, чтобы попытаться понять эти закономерности.

Обращает также внимание, что неким пределом для изотопного состава кислорода травертинов, как для Солдатских источников, так и щелочных вод Омана и Калифорнии, служит зона составов, близких к значениям $\delta^{18}\text{O}$, определяемых из изотопного равновесия между водой и карбонатом (кальцитом, арагонитом или доломитом). На графиках показаны эти зоны для источников Омана с $\delta^{18}\text{O}$ воды около 0‰ (VSMOW) и средней температурой источников 30°C , а также для исследованных источников с $\delta^{18}\text{O}$ воды -12.5‰ (VSMOW) и средней температурой 7°C . Эти зоны показаны заштрихованным полем на рис. 4; при расчете использовались выражения для равновесных факторов фракционирования изотопов кислорода между карбонатами и водой, приведенные в работе [20].

Возраст травертинов. Травертины источника Б10 с pH выше 12 оказались практически современными (табл. 3), причем осадки в месте выхода источника и в 30 м ниже, в русле образованного ручья, имеют примерно одинаковый измеренный возраст около 100 лет. Образец, выбранный для определения возраста источника Б7 с pH 11.5, был взят в нише трещины, по которой стекает вода источника (рис. 2, врезка). Он представлял собой нечто вроде небольшого сталактита размером около 2 см. Его возраст оказался существенно старше, 1180 лет. В любом случае, эти определения возрастов показывают, что содержание современного углерода в травертинах Б7 и Б10 выше 90%, т.е. источником этого углерода может быть только атмосферный CO_2 . Возможно, при этом следует отметить, что отношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ в современном атмосферном CO_2 практически приблизилось к этому отношению для добомбового уровня (раньше 1950 г.) CO_2 [16].

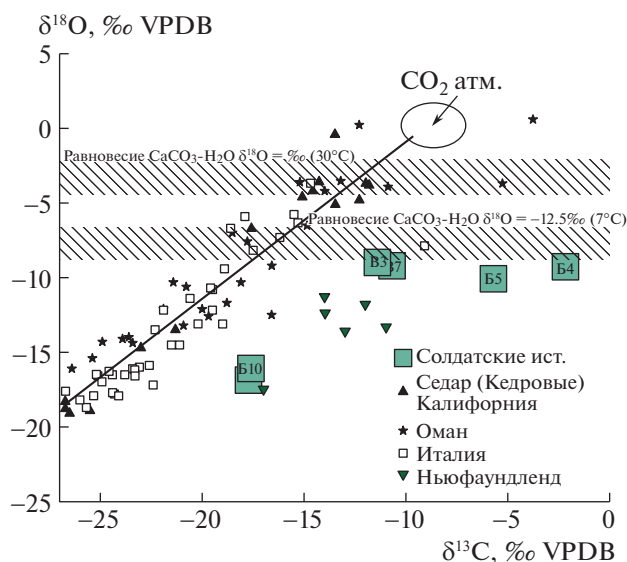


Рис. 4. Изотопный состав травертинов Солдатских источников. Показаны также данные для наиболее известных щелочных систем в Омани, Калифорнии (The Cedar), Северной Италии, а также травертинов Тейблендс Ньюфаундленда. Первые три системы образуют общий тренд, в то время как точки составов травертинов Солдатских источников и Ньюфаундленда смещены вправо [7, 8, 10]. Заштрихованные поля — расчетные величины карбоната кальция, равновесного с водой с разным изотопным составом кислорода при разных температурах (см. текст).

ВЫВОДЫ

Впервые дано подробное описание источников щелочных вод ($\text{pH} > 10$), разгружающихся в пределах ультраосновного массива г. Солдатской на п-ве Камчатский Мыс.

Химический состав вод источников, зависимость отношений $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ и суммы концентраций карбонатных компонентов ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) от pH указывают на формирование этих вод за счет современной серпентинизации ультраосновных пород.

В самых щелочных водах источников ($\text{pH} 12.3$) обнаружен растворенный водород с концентрацией примерно 0.6 ммоль/л.

Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) карбонатных отложений (травертинов), осаждающихся из вод этих источников, отличается от известного тренда, установленного для “метеогенных” травертинов, возможно, из-за чрезвычайно низких температур источников (4–8°C).

Возраст травертинов, определенный радиоуглеродным методом, близок к современному (100–1000 лет).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Е. Волошиной, Т. Пи-Пюиг, Ф. Отеро и А. Ермакову за аналитические работы, а также Н. Некрылову за помощь при полевых работах. Учет высокопрофессиональных замечаний Е.О. Дубининой позволил значительно улучшить текст статьи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, грант № 22-27-00029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnes I., Lamarche V., JR., Himmelberg G. Geochemical evidence of present-day serpentinization // *Science*. 1967. V. 156. P. 830–832.
2. Chavagnac V., Monnin C., Ceuleneer G., Boulart C., Hoareau G. Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites // *Geochemistry, Geophysics and Geosystems*. 2013. V. 14 (7). P. 2496–2522.
3. Dubinina E., Chernyshev I., Bortnikov N., Lein A., Sargalevich A., Gol'zman Y., Bairova E., Mokhov A. Isotopic–geochemical characteristics of the Lost City hydrothermal field // *Geochemistry Int.* 2007. 45. P. 1131–1143.
4. Paukert A.N., Matter J.M., Kelemen P.B., Shock E.L., Havig J.R. Reaction path modeling of enhanced in situ CO_2 mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman // *Chemical Geology*. 2012. V. 330. P. 86–100.
5. Palandri J.L., Reed M.H. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. V. 68 (5). P. 1115–1133.
6. Pentecost A. *Travertine*. Berlin, Springer-Verlag. 2005. 445 p.
7. Christensen J.N., Watkins J.M., Devriendt L.S., DePaolo D.J., Conrad M.E., Voltolini M., Yang W., Dong W. Isotopic fractionation accompanying CO_2 hydroxylation and carbonate precipitation from high pH waters at The Cedars, California, USA // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2021. V. 301. P. 91–115.
8. Schwarzenbach E.M., Lang S.O., Früh-Green G.L., Lilley M., Bernasconi S.M., Mehay S. Sources and cycling of carbon in continental, serpentinite-hosted alkaline springs in the Voltri Massif, Italy // *Lithos*. 2012. V. 177. P. 226–244.
9. Ternieten L., Früh-Green G.L., Bernasconi S.M. Carbon geochemistry of the active serpentinization site at the Wadi Tayin Massif: Insights from the ICDP Oman Drilling Project: Phase II // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 2021. V. 126. e2021JB022712. <https://doi.org/10.1029/2021JB022712>
10. Szponar N., Brazelton W.J., Schrenk M.O., Bower D.M., Steele A., Morrill P.L. Geochemistry of a continental site of serpentinization, the Tablelands Ophiolite, Gros Morne National Park: A Mars analogue // *Icarus*. 2012. V. 224(2). P. 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.004>
11. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Москва: Наука, 2004. 677 с.
12. Савельев Д.П., Новаков Р.М., Черкашин Р.И. Травертины и спелеотемы п-ова Камчатский Мыс (Камчатка) // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2014. № 2 (Выпуск 24). С. 7–11.
13. Новаков Р.М., Савельев Д.П., Белова Т.П., Паламарь С.В. Травертины Камчатского Мыса // *Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы”*. Петропавловск-Камчатский, ИВиС ДВО РАН. 2014. С. 97–103.
14. Хотин М.Ю., Шапиро М.Н. Офиолиты Камчатского Мыса (Восточная Камчатка): строение, состав, геодинамические условия формирования // *Геотектоника*. 2006. № 4. С. 61–89.
15. Бояринова М.Е., Вешняков Н.А., Коркин А.Г., Савельев Д.П. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200 000. Изд. 2-е. Серия Восточно-Камчатская. Лист 0-58-XXVI, XXXI, XXXII (Усть-Камчатск). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007. 226 с. + 2 вкладки.
16. Reimer P.J., Brown T.A., Reimer Ron W. Discussion: Reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data // *Radiocarbon*. 2004. V. 46 (1). P. 1111–1150.
17. Reed M.H., Spycher N.F. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution //

- Geochimica et Cosmochimica Acta. 1984. V. 48. P. 1479–1492.
18. Чешко А.Л., Есиков А.Д. Дейтерий и кислород-18 в атмосферных осадках, поверхностных и грунтовых водах Камчатки и Курильских островов. Водные ресурсы. 1990. № 6. С. 34–43.
19. Jones B. Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring systems // Sedimentary Geology. 2017. V. 353. P. 64–75.
20. Horita J. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite–water–CO₂ to elevated temperatures // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2014. V. 129. P. 111–124.

ALKALINE WATERS OF THE ULTRABASIC MASSIF OF Mt SOLDATSKAYA, KAMCHATKA: CHEMICAL AND ISOTOPIC COMPOSITION, MINERALOGY AND ¹⁴C AGE OF TRAVERTINES

Yu. A. Taran^a, D. P. Savelyev^{a, #},

G. A. Palyanova^b, and Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences B. G. Pokrovsky^c

^a*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russian Federation*

^b*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

^c*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: savelyev@kscnet.ru*

For the first time, a detailed description of springs with alkaline waters (pH > 10) found within the ultrabasic massif of the Mt. Soldatskaya on the Kamchatsky Mys Peninsula in Kamchatka is presented. The chemical composition of the springs and the dependence of the ratios and concentrations of some components on pH correspond to the formation of these waters due to modern serpentinization of ultramafic rocks. The most alkaline springs (pH 12.3) contain dissolved hydrogen at a concentration of about 0.6 mmol/l. The behavior of the isotopic composition of carbonate travertines precipitated from these springs ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) differs from the known trend for “meteogenic” travertines, associated with serpentinization of ultrabasic rocks in Oman and California. The age of travertines, determined by the radiocarbon method is close to the modern.

Keywords: alkaline waters, Kamchatsky Mys Peninsula, ultramafic rocks, serpentinization, age of travertines