

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт вулканологии и сейсмологии
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Калачева Елена Геннадьевна

**УЛЬТРАКИСЛЫЕ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫЕ ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ
ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ**

1.6.4. Минералогия. Кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант
доктор геолого-минералогических наук
Юрий Александрович Таран

Петропавловск-Камчатский, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАКИСЛЫХ SO ₄ -Cl (Cl-SO ₄) ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД.....	16
1.1. Модели формирования вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ASC-вод.....	16
1.1.1 Вулкано-гидротермальные системы с кратерными озерами.....	20
1.1.2. Вулкано-гидротермальные системы андезитовых вулканов.....	21
1.2. Вулкано-гидротермальные системы мира с горизонтами ASC-вод (обзор)	27
1.2.1. Россия (полуостров Камчатка)	28
1.2.2. Япония.....	32
1.2.3. Индонезия и Новая Зеландия.....	36
1.2.4. Латинская Америка.....	41
1.3. Выводы по Главе 1	45
ГЛАВА 2. ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ	47
2.1. Общая характеристика Курильских островов	47
2.1.1. Географическое положение, климат, гидрография	47
2.1.2. Геолого-структурное строение и состав вулканических пород	52
2.1.3. Основные типы термальных вод и история их изучения.....	55
2.2. Методы исследования.....	60
2.2.1. Экспедиционные работы.....	60
2.2.2. Аналитические работы	63
2.2.3. Геохимическая интерпретация данных	65
2.2.4. Создание базы данных.....	66
2.3 Вулкано-гидротермальные системы с горизонтами ASC-вод.....	71
2.3.1. Вулкан Эбеко (о. Парамушир).....	72
2.3.2. Вулканы Синарка и Кунтоминтар (о. Шиадокотан).....	87
2.3.3. Вулкан Пик Палласа (о. Кетой)	96
2.3.4. Вулканы Берга и Три сестры (о. Уруп).....	98
2.3.5. Вулканы Баранского и Берутарубе (о. Итуруп)	106
2.3.7. Вулканы Менделеева и Головнина (о. Кунашир).....	112
2.4. Выводы по Главе 2	124
ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ASC-ВОД КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ	126
3.1. Изотопный состав воды (δD и $\delta^{18}O$) ультракислых термальных вод Курильских островов	127
3.1.1. Изотопный состав ASC-вод (мировые примеры)	128
3.1.2. Изотопный состав ASC-вод Курильских островов	131

3.2. Макрокомпонентный состав и классификация ASC-вод	135
3.2.1. Корреляционные зависимости	136
3.2.2. Отношение Cl/B	140
3.2.3. Отношение SO ₄ /Cl	141
3.2.4. Отношения SO ₄ /Cl/F	144
3.2.5. Отношения катионов	146
3.2.6. Отношение вода/порода и коэффициенты переноса элементов	148
3.3. Поведение микроэлементов в ASC-водах	153
3.3.1. Общая характеристика микроэлементного состава	154
3.3.2. Коэффициенты переноса элементов	156
3.3.3. Редкие щелочи и щелочноземельные элементы	161
3.3.4. Редкоземельные элементы	163
3.4. Концептуальные модели вулcano-гидротермальных систем Курильских островов с различными типами ASC-вод	169
3.5. Выводы по Главе 3	174
ГЛАВА 4. ВЗАИМОСВЯЗЬ ПОВЕДЕНИЯ УЛЬТРАКИСЛЫХ ВОД И ВУЛКАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ	176
4.1. Эволюция химического состава термальных источников во времени	177
4.1.1. Изменение отношения SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻ в составе вод термальных источников (мировые примеры)	177
4.1.2. Эволюция химического состава Верхне-Юрьевских термальных источников.	180
4.1.3. Отношение SO ₄ /Cl в водных/водно-грязевых котлах вулкана Эбеко	184
4.2. Гидрологическая и гидрохимическая эволюция кратерных озер в связи с изменением состояния вулкана-хозяина	189
4.2.1. Гидрологический и гидрогеохимический режим кратерного озера вулкана Эбеко ..	189
4.2.2. Эволюция физико-химических параметров кратерного озера вулкана Малый Семячик (Камчатка)	193
4.3. Выводы по Главе 4	202
ГЛАВА 5. РОЛЬ УЛЬТРАКИСЛЫХ ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ В ПЕРЕНОСЕ ЛЕТУЧИХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ	204
5.1. Гидротермальный вынос магматических летучих термальными водами Курильских островов	205
5.1.1. Химический состав речных вод Курильских островов	206
5.1.2. Вынос Cl и S (гидротермальный и общий) с речным стоком о. Парамушир	211
5.1.3. Гидротермальный вынос магматических летучих (Cl и S) реками островов Шиашкотан, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир	218

5.1.4. Количественная оценка общего гидротермального выноса Cl и S с Курильских островов	222
5.1.5. Сравнение гидротермального выноса магматических летучих с фумарольным выносом и глобальными оценками	223
5.1.6. Цикл летучих для Курильской вулканической дуги	226
5.2. Оценка химической эрозии Курильских островов	228
5.2.1. Оценка химического выветривания острова Парамушир.....	231
5.2.2. Оценка химического выветривания острова Шиашкотан	234
5.3. Выводы по Главе 5	239
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	242
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	245
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	279
Приложение А. Таблица к Главе 1	280
Приложение Б. Таблицы к Главе 3	283
Приложение В. Таблицы к Главе 4.....	294
Приложение Г. Таблицы к Главе 5	299

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность диссертационного исследования

Одной из актуальных задач в рамках современного понимания строения и динамики мантии, движения литосферных плит, формирования земной коры, эволюции гидросферы и атмосферы является изучение баланса отдельных элементов, преимущественно летучих (углерод, сера, хлор и т.д.) в зонах субдукции. Магматические и вулканические процессы являются при этом 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 ($>800^{\circ}\text{C}$) магматических газов (H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , HF и HBr), [Symonds, Reed, 1993; Taran et al., 1995; Giggenbach, 1996, 1997; Aiuppa et al., 2009; Scott et al., 2015; Tsuchiya et al., 2016; Hedenquist et al., 2018; Amanda et al., 2022 и другие]. Многочисленные исследования [Иванов, 1960, 1961; Аверьев, 1966; White, 1957; Ellis, Machon, 1977, Giggenbach, 1992, 1997; 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.

Одним из наиболее специфических типов термальных вод, встречающихся в областях активного вулканизма, являются ультракислые ($\text{pH} < 3$) $\text{SO}_4\text{-Cl}$ или Cl-SO_4 (в зависимости от мольного отношения сульфат/хлор) воды. Формирование таких терм происходит в результате конденсации кислых магматических газов (SO_2 , HCl и HF) в подземных водах в близповерхностных условиях. Встречаются они в виде кратерных озер и термальных источников, расположенных вблизи эруптивных центров, где сосредоточена разгрузка магматических летучих на поверхности (кратера, экструзивные купола и др.).

Согласно терминологии, предложенной в 1950-е годы В.В. Ивановым [Иванов, 1957, 1960], подобные воды в советской литературе назывались «фумарольные термы глубинного формирования». В последнее время появился новый общепринятый термин – ASC-воды (Acid Sulfate Chloride) [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, что делает их потенциальными инструментами для мониторинга вулканической активности [Giggenbach, Glover, 1975; Rowe et al., 1992; Takano et al., 1994; Symonds et al., 2001; Christenson et al., 2010; Rouwet et al., 2014, 2017; Shinohara et al., 2015; Agosto, Varekamp, 2016; Terada et al., 2022 и другие]. Кроме того, в этих водах концентрируются металлы в ионной форме или в виде комплексов за счет растворения как магматических летучих соединений, так и вмещающих пород. Поэтому изучение геохимии подобных вод позволяет понять процессы формирования эпитермальных рудных месторождений [Власов, 1971; Зеленев, 1972; Лебедев, Никитина, 1977; Никитина Л., 1978; Никитина И., 1988; Henley, Ellis, 1983; Brimhall, Ghiorso, 1983; Brantley et al., 1987; Hedenquist, Lowenstern, 1994; Henley, Berger, 2013; Hedenquist, Taran, 2013; Hedenquist et al., 2018 и другие]. В то же время, кратерные озера и термальные источники содержат ряд элементов в концентрациях, превышающих установленные нормы качества поверхностных вод, что приводит к загрязнению речных и морских вод за счет фильтрации и поверхностного стока [Sriwana et al., 1998; Delmelle, Bernard, 2000; Kikawada et al., 2008; van Hinsberg et al., 2015; Palmer et al., 2011; Kikawada, 2022; Yudiantoro et al., 2022 и другие]. Другую эколого-социальную опасность могут представлять лахары, формирующиеся в результате извержений вулканов, или обрушения края/фланга вулканической постройки, в которой расположено ультракислое озеро [Kilgour et al., 2010; Massey et al., 2010; Delmelle et al., 2015; Manville, 2015; Rouwet et al., 2017; Schaefer et al., 2018 и другие]. И, наконец, скорость химической эрозии вулканических построек многократно увеличивается за счет взаимодействия с ультракислыми водами [Rad et al., 2007, 2011, 2013; Hurwitz et al., 2010; Schopka et al., 2011; Kalacheva et al., 2019 и другие].

Курильская вулканическая дуга, одно из звеньев Тихоокеанского огненного кольца, представляет собой один из наиболее интересных объектов для изучения 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 ASC-вод. Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, позволяют рассмотреть основные модели формирования ультракислых вулканических вод, выявить наиболее показательные геохимические индикаторы их формирования, уточнить геохимические особенности ультракислых вод Курильских островов, оценить вклад гидротермальных систем в общий расход магматических летучих Курильской вулканической дуги, определить объемы выноса петрогенных элементов с термальными водами в акваторию Охотского моря и Тихого океана, определить взаимосвязь между вулканическими событиями и изменением химического состава исследуемых термальных вод. Эти данные дают возможность приблизиться к решению

глобальной задачи, связанной с определением роли вулcano-гидротермальных систем зон субдукции в перераспределении мантийного и корового вещества.

Объектами исследования являются ультракислые ($\text{pH} \leq 3$) $\text{SO}_4\text{-Cl}(\text{Cl-SO}_4)$ воды (ASC-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**:

1. Сделать обзор наиболее изученных вулcano-гидротермальных систем мира с горизонтами ASC-вод, рассмотреть типовые модели их формирования.
2. Выполнить унифицированное геохимическое описание вулcano-гидротермальных систем Курильских островов, содержащих ASC-воды.
3. Классифицировать ASC-воды Курильских островов, с привлечением данных по другим системам мира, используя основные геохимические индикаторы (изотопный и макроэлементный составы).
4. Определить особенности элементного состава в отдельных группах ультракислых вод, используя коэффициенты переноса элементов и поведение редкоземельных элементов.
5. Оценить возможность использования соотношений SO_4/Cl и изотопного состава (δD и $\delta^{18}\text{O}$) в ультракислых водах в качестве индикатора отклика гидротермальной системы на вулканическую активность (на примере вулкана Эбеко, о. Парамушир).
6. Количественно оценить гидротермальный вынос магматических летучих с ASC-водами Курильских островов.
7. Количественно оценить интенсивность химической эрозии вулканических построек с учетом вклада в этот процесс ультракислых вод (на примере островов Парамушир и Шиащкотан).
8. Создать базу гидрохимических данных по термоминеральным водам Курильских островов.

Фактический материал и личный вклад автора

Диссертационная работа основана на материалах многолетних экспедиционных исследований, проводимых сотрудниками лаборатории постмагматических процессов и лаборатории геотермии Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИВиС ДВО РАН) на Курильских островах. Работы выполнялись как по темам НИР в рамках государственного задания ИВиС ДВО РАН, так и при поддержке грантов Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВО РАН), Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Российского научного фонда (РНФ).

Основные данные были получены при проведении НИР по темам «Комплексное исследование крупных уникальных геотермальных систем, источники тепла и металлоносных флюидов» (ответственный исполнитель) и «Роль гидротермальных систем Курило-Камчатской вулканической дуги в перераспределении мантийного и корового вещества, в процессах минерало-рудогенеза» (руководитель), а также в ходе реализации и при финансовой поддержке грантов РНФ № 15-17-20011 «Геохимия и баланс летучих в зонах субдукции на примере Курильской островной дуги» (2015-2017 гг.) (ответственный исполнитель и координатор) и № 20-17-00016 «Роль термальных вод в выносе магматических летучих и химической эрозии вулканических островов (на примере Курильской островной дуги)» (2020-2022 гг.) (руководитель). Кроме того, использованы результаты реализации проектов ДВО РАН № 09-III-08-423 «Изучение геохимических особенностей вод гидротермальных систем островодужного типа (на примере Северных Курильских островов)» (2009-2011 гг.) (руководитель), № 11-III-Д-08-044 «Проведение полевых гидрогеохимических, гидрологических и гидрогеологических исследований о. Шиашкотан» (2011 г.) (руководитель) и проекта РФФИ № 20-05-00517 «Ультракислые гидротермальные системы как индикаторы вулканической активности (на примере вулкана Эбеко, о. Парамушир, Курильские острова)» (2020-2022 гг.) (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 $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) термальных вод региона.

3. На основе данных многолетнего мониторинга химического состава ультракислых термальных 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 выносы 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 ультракислыми 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

Подготовка диссертационной работы включала комплексные экспедиционные и аналитические исследования с последующей камеральной обработкой и интерпретацией данных.

Экспедиции по Курильским островам составляли неотъемлемую часть представленного научного исследования. В период с 2001 г. по 2010 г. в ИВиС ДВО РАН был реализован ряд полевых выездов на о. Парамушир, в пяти из которых диссертант принимала активное участие. Начиная с 2011 г. и по настоящее время (2024 г.) уже под руководством и при непосредственном участии автора были организованы и выполнены 15 различных по масштабу, срокам проведения и финансовым/трудовым затратам экспедиций на Курильские острова: Парамушир, Онекотан, Шиашкотан, Райкоке, Янкича, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир. Для исследования островов, с которыми нет регулярного транспортного сообщения, нанимались суда: в 2016 г. – судно экспедиционного класса «Афина» [Таран, Калачева, 2016]; 4 морских экспедиции выполнялись на маломерных судах «Ашура» (2017, 2020 и 2022 гг.) и «Ларга» (2017 г.), вмещающих до 8 пассажиров. Экспедиции 2020-2022 гг. освещены в информационных публикациях [Калачева, 2020, 2021, 2022]. Кроме того, совершены 5 вертолетных вылетов на вулкан Малый Семячик (Камчатка, 2018, 2020, 2021, 2023, 2024 гг.).

Полевые исследования на объектах включали геохимическое опробование термальных источников и поверхностных вод, а также гидрометрические работы (определение расходов) в руслах рек и ручьев, дренирующих термальные источники. Основные аналитические исследования водных образцов выполнялись в аккредитованном Аналитическом центре и лаборатории постмагматических процессов Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИВиС ДВО РАН) методами ионной хроматографии, потенциометрического титрования, фотоколориметрии, пламенной атомно-абсорбционной и эмиссионной спектрометрии. Анализы микроэлементов выполнялись в аналитических лабораториях (центрах коллективного пользования) крупных научных организаций Российской Федерации (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН) (г. Москва), Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН) (г. Иркутск), Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН) (г. Владивосток)) методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Изотопный состав воды ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) анализировался в ИВиС ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский) и в ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток).

Для изучения геохимических особенностей и условий формирования химического состава ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод использован набор диаграмм, основанные на изотопном составе воды ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$), содержаниях макрокомпонентов и микроэлементов.

Для графического отображения геохимических данных и интерпретации результатов применялось лицензионное программное обеспечение OriginPro и CorelDraw.

Более подробно методы, применяемые в диссертационном исследовании, изложены в **Главе 2.**

Положения, выносимые на защиту

1. Гидротермальные системы Курильских островов с горизонтами ультракислых вод $\text{SO}_4\text{-Cl}$ или Cl-SO_4 состава 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 $\text{Al-Fe-SO}_4\text{-Cl}$ состава, (б) разбавленные грунтовыми водами $\text{Ca-Cl-SO}_4(\text{SO}_4\text{-Cl})$ состава и (с) смешанные с глубинными термальными водами Na-Cl-SO_4 состава. Эти группы различаются по pH, температуре, минерализации и отношениям $\text{SO}_4/\text{Cl}/\text{F}$ и $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Al}+\text{Fe})$.

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 (В, As, Se, Te, Cd, Pb, Ge, Tl). Высокочargedные 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 (В, Zn, Se, Cd и As, Te), а также редкими щелочными элементами (Li, Rb, Cs), обеднены легкими 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. Ежедневно реками, дренирующими очаги разгрузки ультракислых вулкано-гидротермальных систем Курильских островов, выносятся в Тихий океан и Охотское море 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:

- ✓ качественным фактическим материалом, полученным непосредственно автором;
- ✓ использованием современного высокоточного оборудования в сертифицированных аналитических лабораториях;
- ✓ апробацией основных положений на различных российских и международных совещаниях и конференциях;
- ✓ публикациями в рецензируемых российских и международных периодических изданиях;
- ✓ выполнением работ в ходе реализации грантов ДВО РАН, РФФИ и РНФ.
- ✓ дипломом лауреата премии ДВО РАН имени выдающихся ученых Дальнего Востока России. Постановление президиума ДВО РАН от 16.06.2024 г. №29.

Апробация работы

Отдельные разделы диссертационной работы были представлены и обсуждались на совещаниях, конференциях, симпозиумах различного уровня: Международном геотермальном

конгрессе (World Geothermal Congress) (2005 г. – г. Анталия, Турция, 2015 г. – г. Мельбурн, Австралия, 2021 г. – г. Рейкьявик, Исландия); Ассамблее Американского геофизического союза (American Geophysical Union) (2015 г. – Сан-Франциско, США, 2017 г. – Новый Орлеан, США), Ассамблее Европейского союза наук о Земле (European Geosciences Union) (2015, 2017, 2018 гг. – г. Вена, Австрия), Конференции Гольдшмидта (Goldschmidt) (2016 г. – г. Йокогама, Япония), Международном симпозиуме «Взаимодействие вода-порода» (International symposium «Water-Rock Interaction») (2019 г. – г. Томск, Россия); Всероссийском совещании по подземным водам востока России с международным участием (2016 г. – г. Новосибирск, Россия; 2021 г. – г. Иркутск, Россия); Всероссийской научной конференции с международным участием «Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа» (Geothermal Volcanology Workshop) (2019, 2022 гг. – г. Петропавловск-Камчатский, Россия), Ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога (2011, 2013, 2015-2024 гг., г. Петропавловск-Камчатский, Россия) и ряде других научных мероприятий.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 74 работ, 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.).

Объем работы составляет 300 страниц текста, иллюстрирован 119 рисунками, содержит 43 таблиц. Список литературы насчитывает 430 наименования отечественных и зарубежных изданий.

Структура диссертации

Диссертационное исследование состоит из введения, пяти глав и заключения. **Введение** содержит обоснование актуальности темы исследования, цели, задач, объектов и предмета исследования. Представлена научная новизна и защищаемые положения, практическая и теоретическая значимость. Перечислены основные научные мероприятия, на которых выполнена апробация полученных результатов, выражена благодарность коллегам и друзьям.

В первой главе «Распространение и условия формирования ультракислых $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) вулканических вод» рассмотрены основные модели формирования вулкано-гидротермальных систем, поверхностные проявления которых представлены как кратерными озерами, так и источниками. Сделан обзор (по литературным данным) наиболее изученных вулкано-гидротермальных систем мира, расположенных в пределах островных дуг и континентальных окраин Тихого океана.

Во второй главе «Вулкано-гидротермальные системы Курильских островов» приводится общая географическая (положение, климат, гидрография) и геологическая характеристика Курильских островов, а также состав вулканических пород по литературным данным. Показаны основные типы термальных вод, распространенных на островах, освещена история их изучения. Представлены методы, задействованные в ходе диссертационного исследования. На основе результатов полевых работ автора, с привлечением опубликованных данных, детально описаны вулкано-гидротермальные системы шести островов (Парамушир, Шиадок, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир), включая характеристику вулкана-хозяина, информацию об отдельных группах ультракислых термальных источников, их физико-химических показателях.

В третьей главе «Геохимические особенности ASC-вод Курильских островов» рассмотрены основные критерии типизации ультракислых вод, приводится их геохимическая классификация по следующим параметрам: pH, Eh, температура, изотопный состав (δD , $\delta^{18}\text{O}$), отношения анионов (SO_4/Cl , $\text{SO}_4/\text{Cl/F}$, Cl/B) и катионов (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe), отношение вода/порода и коэффициенты переноса породообразующих элементов (ETR). Определены аспекты микроэлементного состава ASC-вод, используя соотношения редких щелочных и щёлочноземельных элементов, коэффициенты переноса микроэлементов и данные по распределению редкоземельных элементов.

В четвертой главе «Взаимосвязь поведения ультракислых вод и вулканической активности» на отдельных примерах из мировой практики рассмотрена возможность использования изменений содержания основных анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) и их отношения (SO_4/Cl) в термальных водах в качестве геохимических индикаторов, предвещающих или являющихся следствием вулканических событий. На примере двух полярных видов проявлений ультракислых гидротермальных систем (термальные источники и кратерное озеро вулкана Эбеко (о. Парамушир)) определены возможные сценарии изменения химического и изотопного составов термальных вод как отклик на происходящие вулканические волнения. На примере вулкана Малый Семячик, с привлечением данных по другим вулканам, показаны различные аспекты вариаций физико-химических параметров ультракислых кратерных озёр в связи с изменением состояния вулкана.

В пятой главе «Роль ультракислых вулcano-гидротермальных систем Курильских островов в переносе летучих и породообразующих элементов» представлены расчеты выноса магматических летучих (хлора и серы) ультракислыми водами Курильских островов. Используя средние отношения H_2O/Cl , S/C , и S/Cl , характерные для вулканических газов Камчатки и Курильских островов, также оценены гидротермальные выносы других магматических летучих (H_2O , CO_2 и SO_2). Приводится сравнительный анализ гидротермального потока как с прямым фумарольным выносом постоянно дегазирующих вулканов Курильских островов, так и с известными оценками для вулcano-гидротермальных систем мира. Используя данные по химическому составу воды и результаты гидрометрических измерений, выполненных в устьях рек, дана оценка химической эрозии о. Парамушир и о. Шиадокотан.

В Заключении изложены основные выводы по диссертации.

Благодарности

В диссертации представлены материалы, полученные автором на протяжении двадцати лет. В этот период большая поддержка оказывалась людьми разных специальностей. Автор благодарна друзьям, коллегам, с которыми работали все это время в стенах ИВиС ДВО РАН и за его пределами, с которыми прошли маршрутами по самым неизведанным уголкам 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 своим коллегам, работающим в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН:

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 одной темы научно-исследовательских работ;

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 благодарю:

- за постоянную поддержку и желание продолжать работу, невзирая на все возникавшие сложности, как природного, так и бытового характера коллег по экспедиционным работам на Курильских островах - Л.В. Котенко, Д.В. Мельникова, Д.Ю. Кузьмина, К.В. Тарасова, И.А. Бойкову.

- за помощь в сборе и обработке фондовых материалов, подготовке некоторых рисунков и выполнение отдельных видов аналитических исследований сотрудников лаборатории постмагматических процессов Н.П. Богатко, В.О. Истоминой и Д.Ю. Эрдниевой;

- за выполнение отдельных видов аналитических исследований коллектив Аналитического центра ИВиС ДВО РАН, и лично заведующую Е.В. Карташеву.

Отдельные слова благодарности за высокий профессионализм в своем деле автор адресует командам морского экспедиционного судна «Афина», катеров «Ашура» и «Ларга», лично генерального директору ООО «Восток-Тур» Н.Н. Павлова, капитану катера «Ашура» А.Ю. Федосееву; за встороннюю помощь и поддержку при проведении работ на о. Кунашир – сотрудников ФГБУН Государственный природный заповедник «Курильский», особенно Е.В. Линник и А.В. Яковлева.

ГЛАВА 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАКИСЛЫХ $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД

В областях современного вулканизма существуют два основных типа гидротермальных систем, образующихся в контрастных условиях.

К первому (геотермальному) типу относятся системы, развивающиеся над коровыми интрузиями, имеющими большие объемы и относительно большие глубины расположения (5-6 км ниже поверхности) [Ellis, Mahon, 1977; Henley, Ellis, 1983]. Такие условия предполагают замедленный приток магматических летучих в гидротермальную систему и практически равновесное состояние глубинного флюида с измененными вмещающими породами [Giggenbach, 1988, 1997]. В составе газа преобладают CO_2 и H_2S . На поверхности такие системы проявляются преимущественно в виде горячих и кипящих источников с нейтральным или слабощелочным pH. Подобные системы часто локализуются в крупных кальдерных структурах, сформированных в результате катастрофических эксплозивных извержений.

Ко второму типу относятся вулкано-гидротермальные системы, приуроченные к активным вулканам, отличающимся фреато-магматической или фреатической деятельностью и постоянной пассивной дегазацией (фумарольной деятельностью) в межэруптивные периоды. Во многом появление таких систем связано со специфическим строением вулканических аппаратов, а также с местными гидрогеологическими особенностями и локальным климатом [Иванов, 1960; White, 1957; Ellis, Wilson, 1961; Ellis, Mahon, 1977; Kiyosu, 1985; Giggenbach, 1997 и др.]. Питающие такие системы интрузии – это, как правило, магматические тела, залегающие на небольших глубинах (до 1-2 км). Их основное поверхностное выражение – преимущественно низкотемпературные ($<200^\circ\text{C}$) фумаролы и их конденсаты, кратерные озера или горячие источники с водой $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) состава и минимальным значением pH (<3) (ASC-воды).

В главе рассмотрены основные модели формирования вулкано-гидротермальных систем, поверхностные проявления которых представлены как кратерными озерами, так и источниками. Представлен обзор (по литературным данным) наиболее изученных вулкано-гидротермальных систем мира, расположенных в пределах островных дуг и континентальных окраин. Описание основных объектов диссертационного исследования – вулкано-гидротермальных систем Курильских островов – вынесено в Главу 2.

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

Формирование вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ультракислых вод происходит за счет взаимодействия восходящего потока магматических газов с подземными

водами в приповерхностных условиях [Иванов, 1957, 1960; White, 1957; Ellis, Wilson, 1961; Burnham, 1979; Gigg *et al.*, 1988; Hedenquist, Lowenstern, 1994; Reed, 1997; Symonds *et al.*, 2001]. Преобладающим химическим процессом в данном случае является окислительно-восстановительная диспропорция поглощенного водой SO_2 по реакциям [Iwasaki, Ozawa, 1960; Sakai, Matsubaya, 1977; Kiyosu, Kurahashi, 1983; Kusakabe, Komoda, 1992; Kusakabe *et al.*, 2000; Gigg *et al.*, 1997; Hedenquist, Taran, 2013]:



с последующей диссоциацией H_2SO_4 , в результате которой образуются H^+ и SO_4^{2-} :



HCl в вулканических парах после поглощения водой диссоциирует по уравнению:



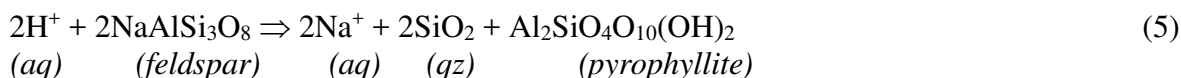
Как показано в работе [Hedenquist, Taran, 2013], $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ становится сильной кислотой при достаточно низких температурах (константа диссоциации K_2 уравнения (1a) при 100°C близка к 100), и ее концентрация уменьшается при повышении температуры ($K_2 \sim 0.01$ при 350°C). Равновесие в уравнении (3) также смещается влево при высоких температурах, что приводит к увеличению pH. Следовательно, соляно-серный раствор с $\text{pH} \leq 1$, способный выщелачивать большинство компонентов из породной матрицы, образуется при достаточно низких температурах ($\sim 200^\circ\text{C}$).

Взаимодействие ультракислого раствора, образованного за счет диссоциации HCl , с вмещающими алюмосиликатами при температурах свыше 200°C первое время может идти без потребления ионов водорода и измерения pH. Происходит конгруэнтное растворение породы (без образования твердой фазы), в результате которого элементы переходят в раствор в тех же соотношениях, в которых они находятся в исходном минерале. Так конгруэнтное растворение полевого шпата выражается уравнением [Рафальский, Алексеев, 1986]:



После того как концентрации алюминия и кремния достигают значений, соответствующих равновесию с одним из продуктов реакции, происходит их осаждение, и конгруэнтное растворение сменяется инконгруэнтным с расходом H^+ в обмен на катионы породы (реакции гидролиза). Кислотное выщелачивание (гидролиз алюмосиликатов) приводит не только к образованию новых минералов, отличных от исходных по составу, но и к перестройке анионного каркаса исходных минералов.

Наиболее яркая иллюстрация реакции гидролиза – взаимодействие щелочных полевых шпатов (например, плагиоклаз) с кислыми растворами. В зависимости от условий это взаимодействие может протекать с образованием бемита, кварца, вторичных алюмосиликатов (каолинит, монтмориллонит, пиррофиллит и др.), а также переходом натрия в раствор в виде Na^+ . Ионы натрия и кальция, имеющие небольшие размеры легче замещаются ионами водорода в решетке полевых шпатов, чем более крупные ионы калия [Giggenbach, 1987, 1988; Reed, 1997]:



В результате соляно-серный раствор меняется на жидкость, обогащенную основными катионами.

Реакции с потреблением H^+ приводят к нейтрализации изначально ультракислой жидкости. В исходной водной фазе преобладают H^+ , Cl^- , HSO_4^- , происходящие из магматического флюида. В конечном водном составе, находящемся в равновесии с пропиловитовой ассоциацией, преобладают Cl^- , H_2CO_3 и Na^+ , в меньшей степени K^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} . В целом, H^+ заменяется на основные катионы, а сульфат восстанавливается до сульфида [Reed, 1997].

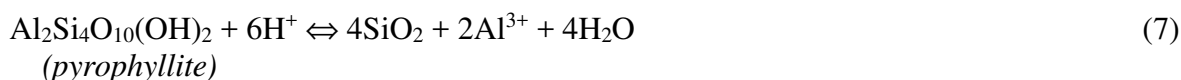
В ходе нейтрализации кислоты образуются отдельные минеральные комплексы в характерной последовательности, определяющейся, в первую очередь, величиной pH и соотношением вода/порода. Минеральные группы представляют серию изменений от интенсивной продвинутой аргиллизации (кварц-пирит-сера) и продвинутой аргиллизации (кварц-алунит-пиррофиллит) к серицитовой (кварц-мусковит-парагонит-хлорит) и пропиловитовой (альбит-эпидот-микроклин-хлорит-мусковит).

Экспериментальными работами [Reed, Shycher, 1984; Reed, 1997, и др.] показано, что осаждение алунита вызывает первое увеличение pH жидкости до 1.5:



Буферный эффект этого равновесия теряется, когда концентрация K^+ резко снижается в результате осаждения алунита. Снижение K^+ позволяет повысить pH воды до 2.3, при котором выпадает в осадок пиррофиллит. Последующие равновесия pH-буферного минерального раствора имеют вид:

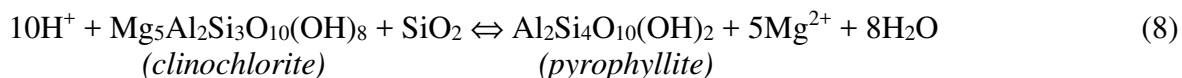
1. Пиррофиллит-кварц – раствор с высокой концентрацией Al^{3+} (в гидроксидной форме), pH = 2.3:



При таком ультракислом pH концентрация алюминия в растворе достаточна, чтобы обеспечить буферный баланс по отношению к H^+ в пиррофиллит-кварцевом буфере. Буфер теряется, когда концентрация алюминия снижается по мере осаждения пиррофиллита. В том же

интервале концентрация K^+ в водной среде увеличивается, поскольку скорость (на единицу добавленной породы) осаждения алуниита не поспевает за добавлением калия из породы.

2. Хлорит-пирофиллит-кварц – раствор с высокой концентрацией Mg^{2+} , pH = 3.6:



Буфер поддерживает pH около 3.6, пока остается высокой концентрация Mg^{2+} . Когда концентрация ионов магния в водной среде падает из-за осаждения хлорита (вызванного добавлением глинозема из породы), буфер выходит из строя и pH увеличивается.

Когда pH увеличивается настолько, что позволяет системе насыщаться альбитом, устанавливается следующий очень стабильный буфер альбит-парагонит-кварц-раствор с высокой концентрацией Na^+ (pH = 5.3).

Следовательно, для того, чтобы ультракислые воды оставались таковыми до выхода на поверхность, процесс взаимодействия раствора с вмещающими породами не должен выходить за рамки пирофиллит-кварцевого буфера. Это возможно только при наличии специфических условий: короткого времени водообмена в системе и, соответственно, ограниченного срока взаимодействия с вмещающими породами; климата с высоким количеством осадков. Следовательно, это должна быть «проточная» система с достаточно высокой скоростью фильтрации.

Ультракислые сульфатно-хлоридные воды редко разгружаются в виде источников непосредственно над областью формирования, поскольку высокоминерализованные растворы самостоятельно не формируют восходящие потоки [Hedenquist et al., 2000; Hedenquist, Taran, 2013]. На вулканах с хорошо выраженными кратерами и подводящими каналами, окруженными менее проницаемыми породами, могут формироваться кратерные озера с ASC-типом вод [Giggenbach, 1974; Christenson, Wood, 1993; Christenson, Tassi, 2015; Delmelle et al., 2015a].

При других геологических условиях, например, при наличии проницаемых горизонтов вмещающих пород, гидротермы образуют латеральные потоки, и ультракислые SO_4 -Cl (Cl- SO_4) воды в виде преимущественно нисходящих, высокодебитных горячих и теплых источников выходят на поверхность гипсометрически ниже, чем расположена область их формирования. При выходе на поверхность они имеют высокие расходы, до $0.5 \text{ м}^3/\text{с}$ [Иванов, 1957, 1961; Калачева и др., 2017, 2021, 2022; Hedenquist et al., 1994; Kalacheva et al., 2015, 2016; Taran, Kalacheva, 2020 и др.]. В некоторых случаях возникают гибридные системы, включающие и кратерные озера, и источники.

1.1.1 Вулкано-гидротермальные системы с кратерными озерами

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 транслированная на другие схожие системы мира [Shinohara et al., 2015; Laiolo et al., 2017 и др.]. Модель подходит для локальных вулкано-гидротермальных систем, заключенных в подводящих магматических каналах, заполненных раздробленным материалом фреатических/фреато-магматических извержений и окруженных более плотными породами постройки вулкана. Одним из ярких примеров такой системы является гидротермальная система, связанная с вулканом Малый Семейчик (п-ов Камчатка, Россия), активный кратер которого заполнен ультракислым озером [Влодавец и др., 1948; Горшков и др., 1975; Гавриленко и др., 1993, 2003; Калачева и др., 2022б; Taran et al., 2021 и др.]. Принцип построения подобной системы (Рисунок 1.1) сводится к следующему [Christenson et al., 2010]:

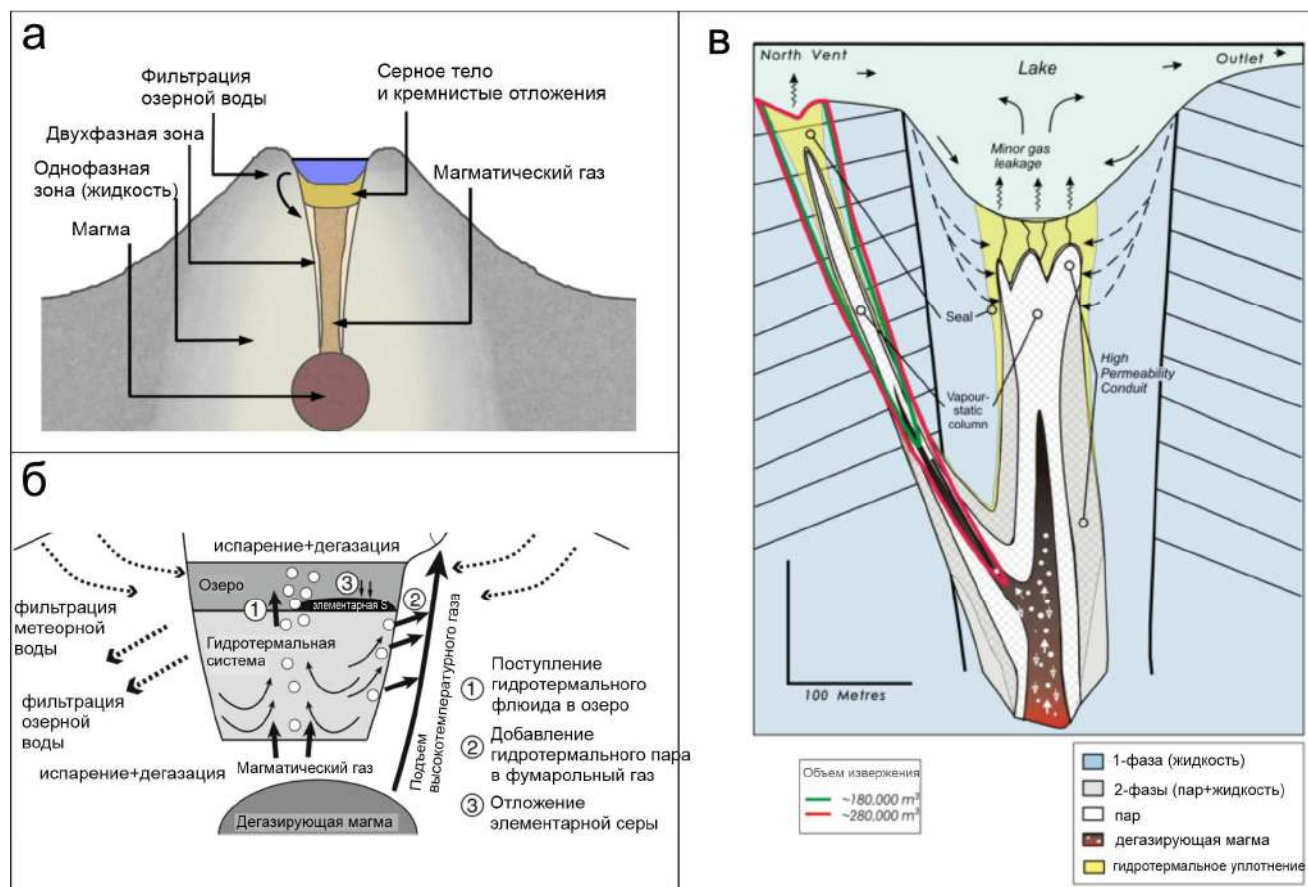


Рисунок 1.1. – Вулкано-гидротермальные системы с кратерными озерами: обобщенная схема связи ультракислого кратерного озера и гидротермальной системы, питаемой близповерхностной магматической интрузией [Delmelle et al., 2015а, перевод автора] (а). Типовые примеры: схема для вулкана Асо (Япония) [Shinohara et al., 2015, перевод автора] (б), схема для вулкана Руапеху (Новая Зеландия) [Christenson et al., 2010, перевод автора] (в)

На некоторой глубине (не более 1-2 км) находится дегазирующее магматическое тело. Поднимающиеся магматические летучие конденсируются в двухфазной парожидкостной зоне, которая простирается практически до дна озера. При наличии дополнительных выводящих зон часть летучих может подниматься, минуя гидротермальную систему, и выходить на поверхность в виде фумарол. Фильтрация озерной воды в жерловую зону носит ограниченный характер, осуществляется в основном по крутопадающим граничным структурам (кольцевым разломам). Кондуктивно нагреваясь по мере опускания, вода в конечном итоге достигает двухфазной зоны, где смешивается с восходящим флюидным потоком. Эруптивное отверстие заполнено преимущественно обломками извержения и, как предполагается, имеет высокую проницаемость по сравнению с соседними породами, которые состоят из переслаивающихся лав и пирокластики. Ограниченная проницаемость вдоль плоскостей напластования приводит к ограниченному или полному отсутствию латерального стока из озера.

Озерную воду от нижележащей гидротермальной системы, как правило, отделяет резервуар расплавленной серы с температурой от 120 до 180°C (в зависимости от глубины озера). Формирование жидкого серного тела происходит преимущественно за счет осаждения самородной серы из магматической газовой фазы и серы, образованной за счет рекомбинации SO₂. Гидротермальная среда в подводящем канале весьма чувствительна к поступлению тепла, например, с однофазными паровыми областями, увеличивающимися в размерах во время магматических извержений и уменьшающимися во время периодов покоя. Периодически возникающее избыточное давление в системе, связанное с изменением температурных условий, может привести к фреатическим извержениям, которые неоднократно фиксировались на вулканах Поас (Коста-Рика), Руапеху (Новая Зеландия), Копануэ (Аргентина), Санта Ана (Сальвадор) и других [Christenson et al., 2010; Colvin et al., 2013; Caselli et al., 2016; Laiolo et al., 2017; Stix, de Moor, 2018; de Moor et al., 2019; Candela-Becerra et al., 2020 и др.].

1.1.2. Вулкано-гидротермальные системы андезитовых вулканов

В отличие от локальных вулкано-гидротермальных систем, формирующихся в подводящих каналах активных вулканов и продуцирующих бессточные кратерные озера, гидротермальные системы, разгружающиеся в виде источников, приуроченные к постройкам активных андезитовых вулканов, имеют более сложную структуру [Henley, Ellis, 1983; Hedenquist, Lowensten, 1994; Hedenquist et al., 2000; Stimac et al., 2015; Ohba et al., 2019; Sasaki, Tsuchiya, 2023 и др.]. Для них также характерно наличие неглубокозалегающей дегазирующей магмы, над которой находится парогазовая оболочка, а также двухфазный гидротермальный резервуар. Однако, пониженный уровень подземных вод, обусловленный высоким расчленением

рельефа, отсутствие замкнутых кратеров на вершине вулкана, специфическая гидрологическая обстановка, ограниченный восходящий и протяженный латеральный потоки флюида приводят к формированию разнообразных по химическому составу и местоположению термопроявлений, часто несущих значительную минеральную нагрузку (Рисунок 1.2).

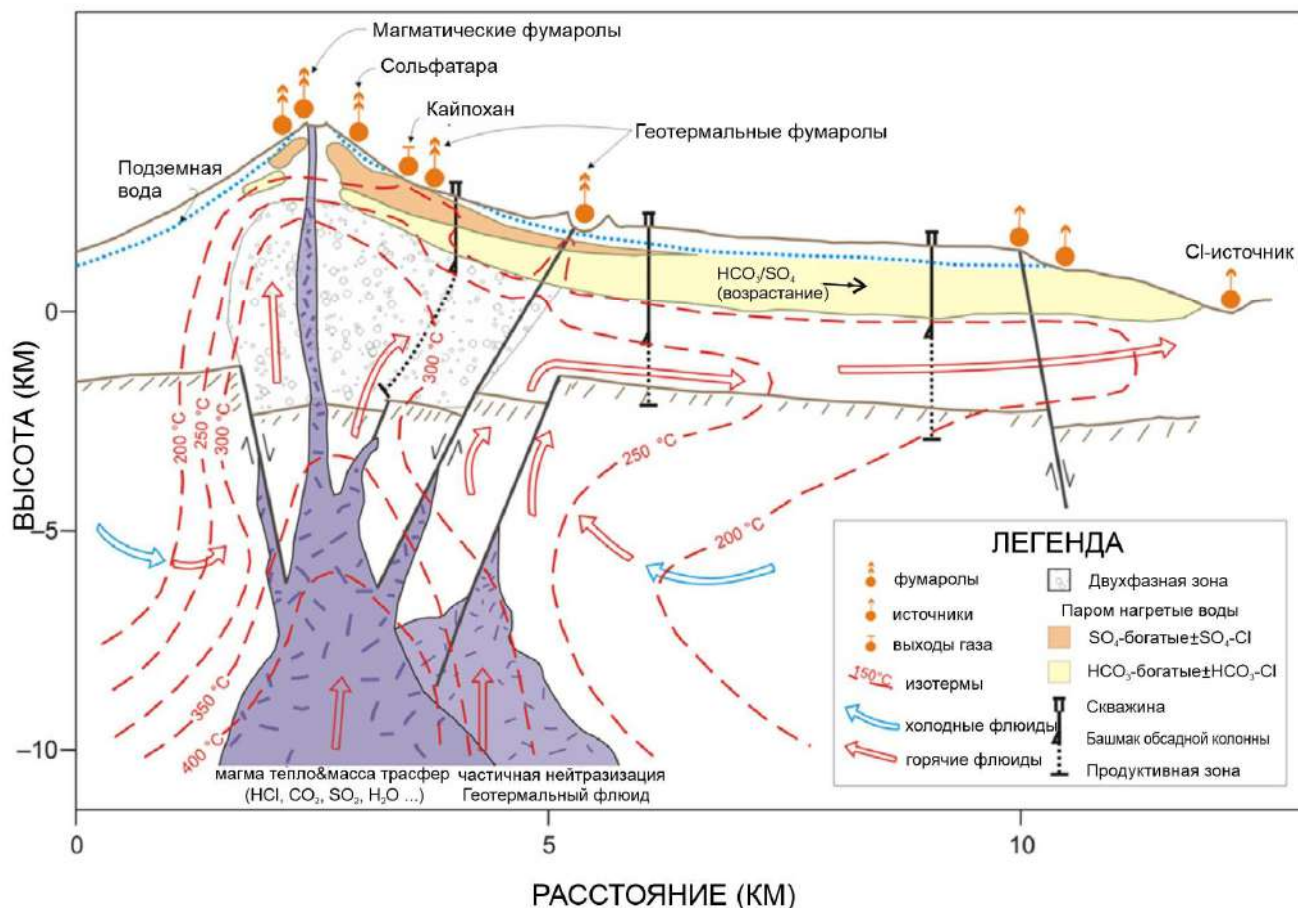


Рисунок 1.2. – Концептуальная модель гидротермальной системы, связанной с андезитовым стратовулканом [Stimac et al., 2015, перевод автора]

На высоких гипсометрических отметках вблизи эруптивных центров разгружаются ультракислые сульфатно-хлоридные и сульфатные воды, на средних высотах и умеренном расстоянии встречаются слабокислые бикарбонатные воды.

Часто формирование таких вулканов происходит в кальдерах на месте существования более древних построек с наличием крупных интрузивных комплексов, питающих «зрелые» гидротермальные системы. В результате, с одним вулканом могут быть связаны две соседствующие контрастные по физико-химическим параметрам гидротермальные системы, тепловое и водное питание которых осуществляется их разных источников. Примером может служить вулкан Копауэ, расположенный на границе Аргентины и Чили. В привершинной части вулкана находится ультракислая система, поверхностные проявления которой представлены кратерным озером и термальными минерализованными источниками с водой SO₄-Cl-состава и

$\text{pH} = 1.1$, а у его подножия вскрыт высокотемпературный геотермальный резервуар близнейтральных хлоридно-натриевых вод [Tardani et al., 2021]. Другим примером могут служить гидротермальные системы, ассоциированные с вулканом Акита-Якеяма (о. Хонсю, Япония). С восточной стороны вулкана разбурена геотермальная система Сумикава с нейтральной Na-Cl водой и температурой на глубине выше 300°C [Matsubaya, 1995], а на юго-западе, в префектуре Тамагава, разгружаются ультракислые кипящие источники [Yoshike, 2003; Sato et al., 2010; Ueda et al., 2021; Sasaki, Tsuchiya, 2023].

Подобные системы могут быть разнесены в пространстве и по глубине, полностью изолированы друг от друга, или могут находиться на одной площади и частично взаимодействовать. На Курильских островах одним из примеров такой системы служит вулкан Баранского (о. Итуруп). На основании изучения химического и изотопного состава термальных вод и газов [Таран и др., 1995; Калачева и др., 2022в] выявлено наличие в недрах вулкана двух соседствующих высокотемпературных гидротермальных систем с индивидуальными источниками теплового питания, граница которых проходит в районе выклинивания ультракислого горизонта термальных вод (Рисунок 1.3).

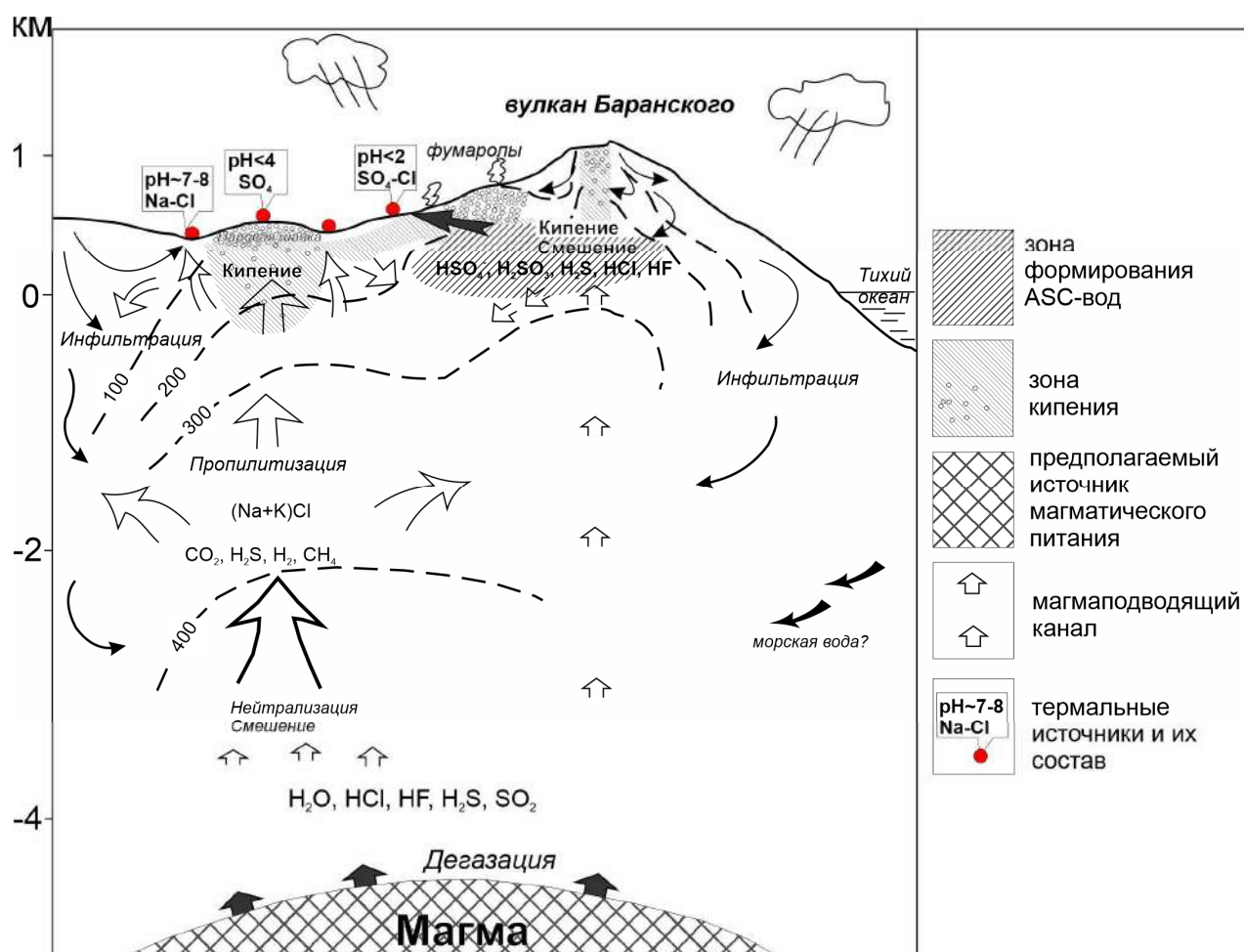


Рисунок 1.3. – Концептуальная модель геотермального блока вулкана Баранского [Таран и др., 1995 с добавлениями автора]. Показаны гипотетические изотермы, восходящие потоки термальных флюидов, нисходящие потоки метеорных вод

Одна из этих систем – субнейтральная водно-доминирующая с двухфазной зоной – расположена под основным очагом разгрузки. Другая – близповерхностная ультракислая – формируется непосредственно в постройке вулкана за счет взаимодействия магматических газов с метеорными водами. Вблизи выхода на поверхность по разломной зоне ультракислая вода адсорбирует перегретую пароводяную смесь, отделяющуюся от геотермального резервуара, приуроченного к юго-западному склону вулкана. Наличие пароводяной смеси хлоридно-натриевого состава с близонейтральным значением pH на небольшой глубине в зоне развития ультракислых вод подтверждено бурением. Гидротермальная система и сопряженное с ней геотермальное месторождение разведаны и изучены [Рычагов и др., 1993, 2002 и др.].

Другим примером является гидротермальная система вулкана Менделеева (о. Кунашир) [Калачева и др., 2017] (Рисунок 1.4). На самом нижнем уровне (в отложениях фундамента) расположен резервуар хлоридно-натриевых вод (нижний резервуар), образованный над системой магматических очагов, предшествующих современному развитию вулкана, но все еще способных питать вышележащую гидротермальную систему теплом и веществом.

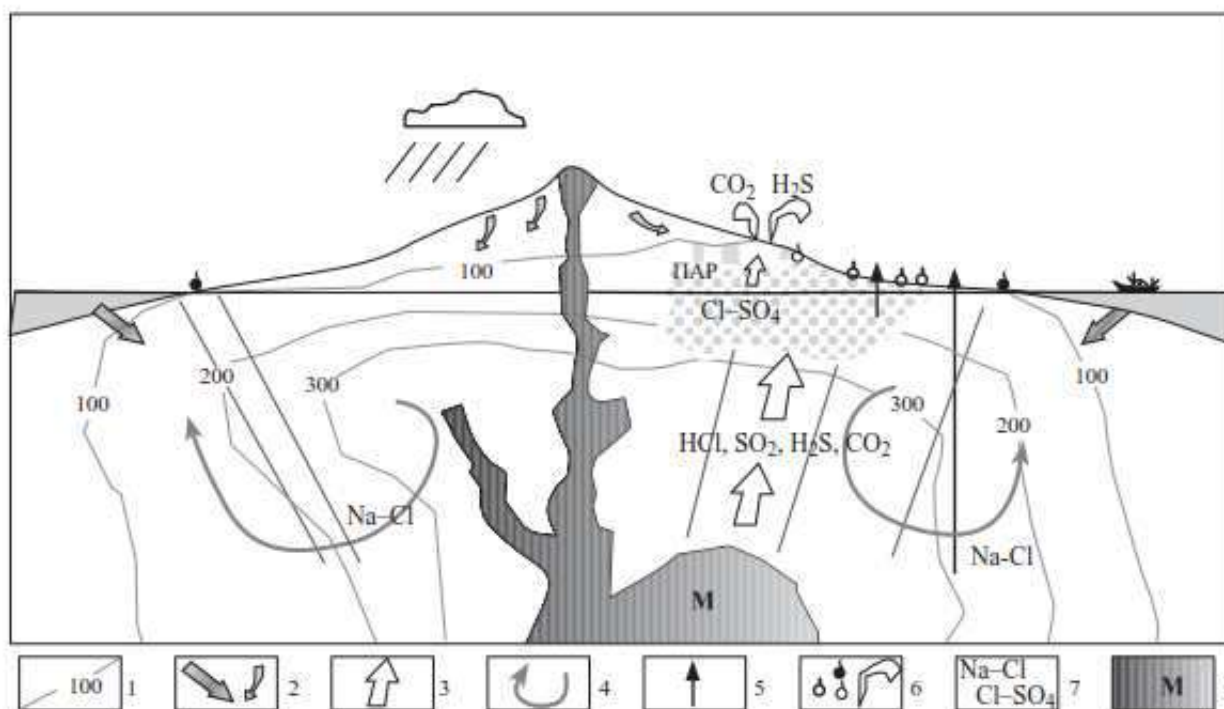


Рисунок 1.4. – Концептуальная модель гидротермальной системы вулкана Менделеева [Калачева и др., 2017]

1 – изотермы с температурами в °C; 2 – инфильтрация морских и метеорных вод; 3 – потоки магматических и гидротермальных газов; 4 – гидротермальный резервуар глубинных Na-Cl вод; 5 – скважина; 6 – термальные источники различных типов и сольфатары; 7 – типы вод; 8 – магматический очаг и магматическая питающая система

Выше, уже в постройке вулкана, сформирован резервуар ASC-вод (верхний резервуар) над молодым и активным магматическим очагом, продолжающим дегазировать. Верхний резервуар

стратифицирован, т.е. на некотором гипсометрическом уровне имеется зона кипения, над которой формируется «паровая шапка». Парогазовая смесь по проницаемым зонам поднимается к поверхности, образуя сольфатары, водные и грязевые котлы сульфатного состава за счет окисления H_2S кислородом воздуха. Эти воды являются классическим типом конденсатных вод («фумарольные термы», по [Иванов, 1960]) или вод, нагретых паром (steam-heated water, по [Ellis, Mahon, 1977]). В нижней части резервуара образуются ультракислые растворы сульфатно-хлоридного состава, частично нейтрализованные за счет взаимодействия с вмещающими породами. Их разгрузка осуществляется в северо-восточном секторе постройки вулкана несколькими группами источников. На Тихоокеанском и Охотоморском побережьях разгружаются нейтральные воды Na-Cl-состава из нижнего резервуара.

С одним вулканом может быть связано несколько горизонтов с ультракислыми SO_4 -Cl ($Cl-SO_4$) водами. Например, гидротермальная система вулкана Кусацу-Сиране (о. Хонсю, Япония) содержит три подобных резервуара [Ohba et al., 2019] (Рисунок 1.5). Источником флюидов служит единый очаг дегазирующей магмы, выделяющей летучие компоненты сквозь зону уплотнения в нескольких направлениях. В результате смешения магматических летучих с метеорными водами в разных пропорциях на разных уровнях происходит формирование отличных друг от друга термальных горизонтов, разгружающихся на склонах вулкана в виде термальных источников и сольфатар. Газонасыщенный флюид гидротермального резервуара под кратером Югама питает кратерное озеро, несконденсированный пар в виде фумарольного газа выходит на поверхность в стороне от озера.

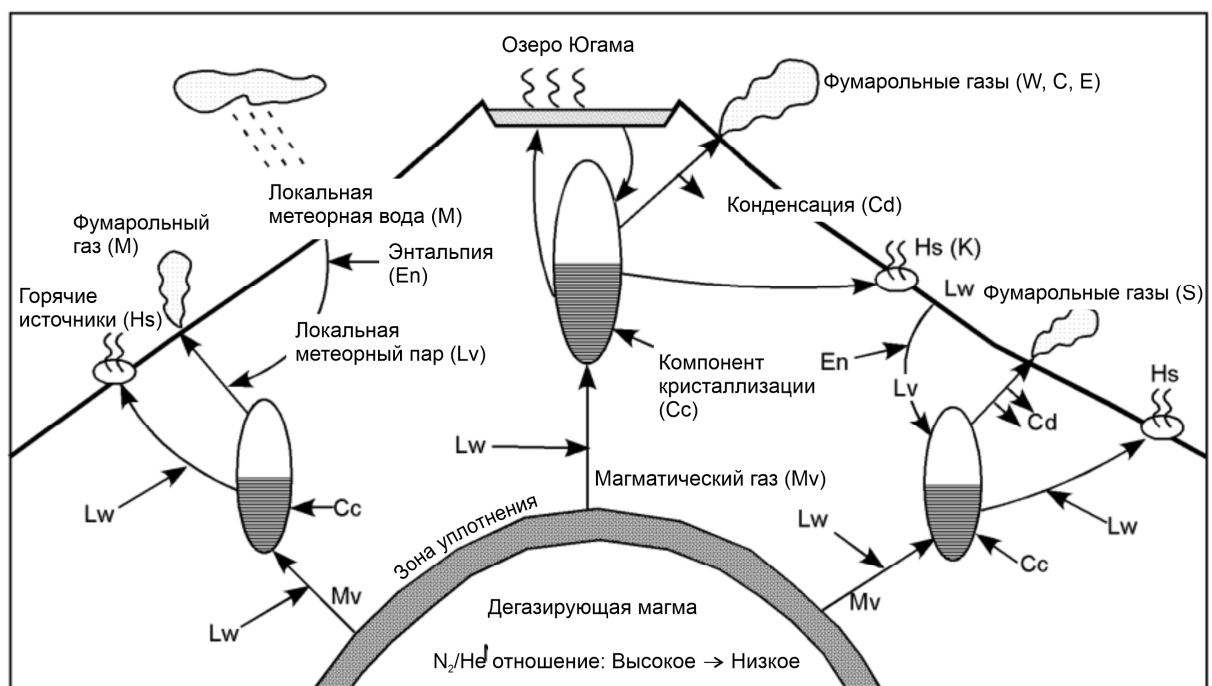


Рисунок 1.5. – Концептуальная модель гидротермальной системы, связанной с вулканом Кусацу-Сиране (Япония) [Ohba et al., 2019, перевод автора]

Примером выделения дополнительного ультракислого горизонта над основным резервуаром служит система, связанная с вулканом Акита-Якеяма (о. Хонсю, Япония). Согласно [Furukawa, Ueda, 2021], поднимающиеся магматические газы с высоким содержанием HCl и сернистых газов (мольное отношение $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S} < 0.01$) смешиваются с метеорной водой в резервуаре при температуре около 220°C . Последующее разделение пара и жидкости происходит при температуре около 150°C на более высоких уровнях (Рисунок 1.6) и продолжается и вблизи поверхности во время подъема жидкой фазы. Смешивание магматических газов снижает мольное отношение SO_4/Cl в горячем источнике Обуки. HCl почти полностью очищается в растворе, особенно для воды с pH около 1.

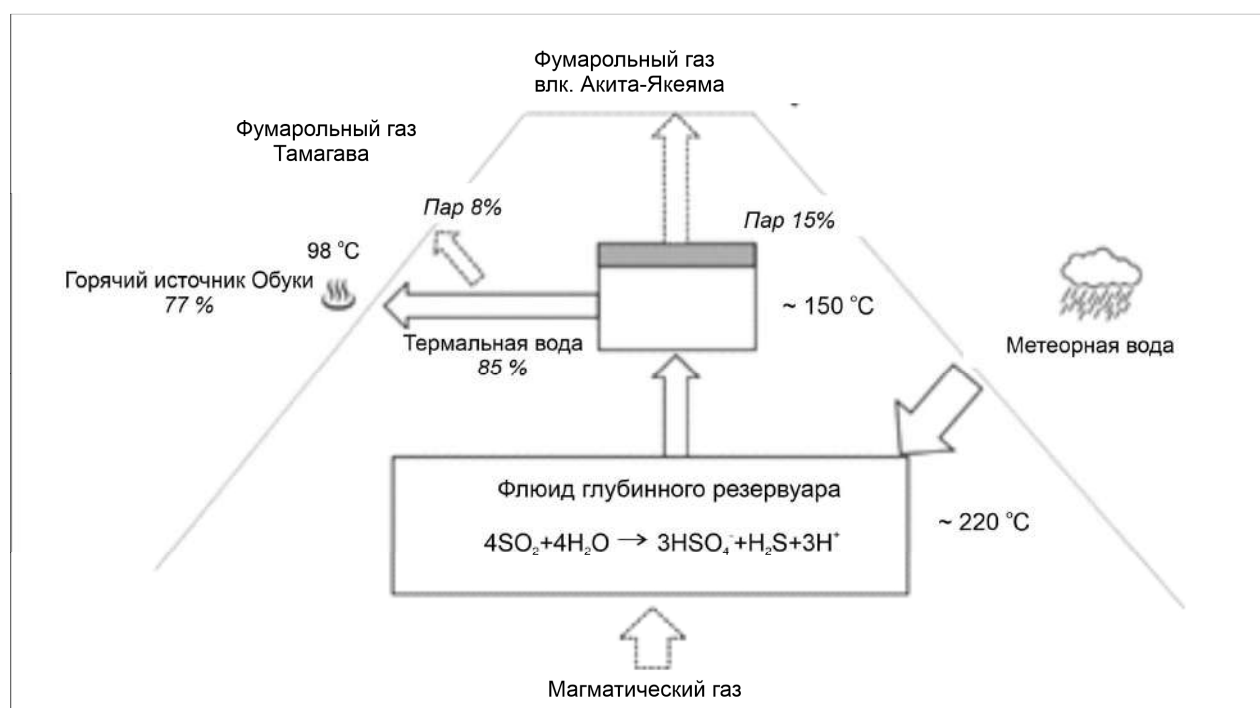


Рисунок 1.6. – Концептуальная модель гидротермальной системы, связанной с вулканом Акита-Якеяма (Япония) [Furukawa, Ueda, 2021], % – объемная доля жидкости (б)

С вулканом Эбеко (о. Парамушир) связана ультракислая гидротермальная система, которая изолирована от глубинного резервуара хлоридно-натриевых вод, вскрытых бурением у восточного подножия вулкана [Рычагов и др., 2004]. Основной водоносный горизонт с кипящим (температура $>200^\circ\text{C}$) минерализованным ультракислым раствором находится на глубине ~300 м под вершиной вулкана [Kalacheva et al., 2016]. Этот водоносный горизонт находится в «стационарном состоянии», сбалансированном притоком магматического флюида с глубины и метеорных вод с поверхности, а также низкотемпературными фумаролами и источниками с ультракислой сульфатно-хлоридной водой, разгружающимися на северо-западном склоне вулкана. Более детально данная система будет рассмотрена в **Главах 2-4**.

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

Абсолютное большинство вулкано-гидротермальных систем расположено на континентальных окраинах и островных дугах (Рисунок 1.7).



Рисунок 1.7. – Схема распространения вулканов с кратерными озерами и источниками с ультракислой водой. В квадрате с цифрой 1 выделена Курильская островная дуга. Основа для схемы – спутниковая карта Google Maps <https://www.google.com/maps>

Максимальное количество термальных источников с ASC-водой выявлено в Японии [Kimbara, Sakaguchi, 1989; Sasaki, 2018] и России (Курильские острова) [Бортникова и др., 2013; Мархинин, Стратула, 1977; Калачева и др., 2015, 2017, 2021, 2022, 2023; Жарков, 2014; Kalacheva et al., 2015, 2016 и др.]. Наибольшее количество кратерных озер обнаружено в Индонезии [Pasternack, Varekamp, 1994; Varekamp, Kreulen, 2000; Delmelle, Bernard, 2000; Mazot et al., 2008; Caudron et al., 2018 и др.]; они также присутствуют в Новой Зеландии [Hurst, Dibble, 1981; Hurst, Vandemeulebrouck, 1996; Christenson et al., 2010, 2017 и др.], Латинской Америке (Аргентина, Колумбия, Сальвадор, Коста-Рика, Мексика) [Sturchio et al., 1988a, 1988b; Sturchio, Willams, 1990; Rowe et al., 1995; Taran, Peiffer, 2009; Agosto, Varekamp, 2016 и др.].

Указанные регионы характеризуются влажным климатом, хорошо развитой гидрографической сетью и высоким уровнем грунтовых вод. Наиболее полный обзор по ультракислым вулканическим водам мира, представленных термальными источниками,

выполнен в статье [Taran, Kalacheva, 2020], значительный объем данных по кратерным озерам собран в коллективной монографии [Volcanic Lakes, 2015].

1.2.1. Россия (полуостров Камчатка)

Несмотря на значительное количество разнообразных проявлений гидротермальной деятельности, на Камчатке не были обнаружены вулcano-гидротермальные системы с горизонтами ASC-вод, разгружающиеся в виде термальных источников. Однако здесь расположены два активных вулкана (Малый Семячик и Горелый), с которыми ассоциируются длительно живущие ультракислые кратерные озера сульфатно-хлоридного состава [Слезин и др., 1971; Горшков и др., 1975; Гавриленко и др., 1993, 2003, 2009; Калачева и др., 2022б и др.]. Кроме того, существуют вулканические постройки, в которых периодически возникают озера ледникового происхождения, подпитываемые вулканическими газами (вулканы Мутновский, Шивелуч) [Кирсанова, 1970; Гавриленко, 2000]. В кратере Мутновского вулкана периодически формируются кипящие бессточные котлы с ультракислой водой хлоридно-сульфатного состава [Taran et al., 1992].

Вулкан Малый Семячик (54°6.924' с.ш., 159°39.781' в.д.) находится в 120 км к северо-востоку от г. Петропавловск-Камчатский (Рисунок 1.8а). Он входит в Карымский вулканический центр Восточного вулканического пояса, расположен в северной части образованной ранее кальдеры обрушения диаметром 7 км. Вулканический массив протяженностью ~3 км вытянут вдоль зоны разрывов северо-восточного простирания и состоит из трех слившихся разновозрастных построек (палео-, мезо- и кайно-Семячик), последовательное формирование которых связано с миграцией центров извержений с северо-востока на юго-запад к центру кальдеры [Брайцева и др., 1980]. В результате побочных прорывов у подножия вулкана сформировались несколько шлаковых конусов.

По петрохимическим признакам породы вулкана относятся к типично островодужной ассоциации высокоглиноземистых пород (с отдельными признаками толеитовых и известковисто-щелочных) нормальной общей щелочности, натриево/калиево-натриевого профиля [Селянгин, Брайцева, 1991]. К толеитовому типу преимущественно относятся оливин-авгит-плагиоклазовые базальты палео- и мезо-Семячика, к промежуточному и известковисто-щелочному – андезибазальты последних извержений конуса кайно-Семячик.

По результатам геофизических исследований под постройкой вулкана был выделен частично закристаллизованный периферический магматический очаг [Горшков, 1973]. Центр тяжести этого очага определен на глубине 1.5 км ниже уровня моря, верхняя кромка находится

на абсолютной отметке 0 м. Подводящие к кратерам каналы (некки) имеют поперечные размеры 300-700 м. Вершина палео-Семячика (1563.4 м) является максимальной отметкой хребта.

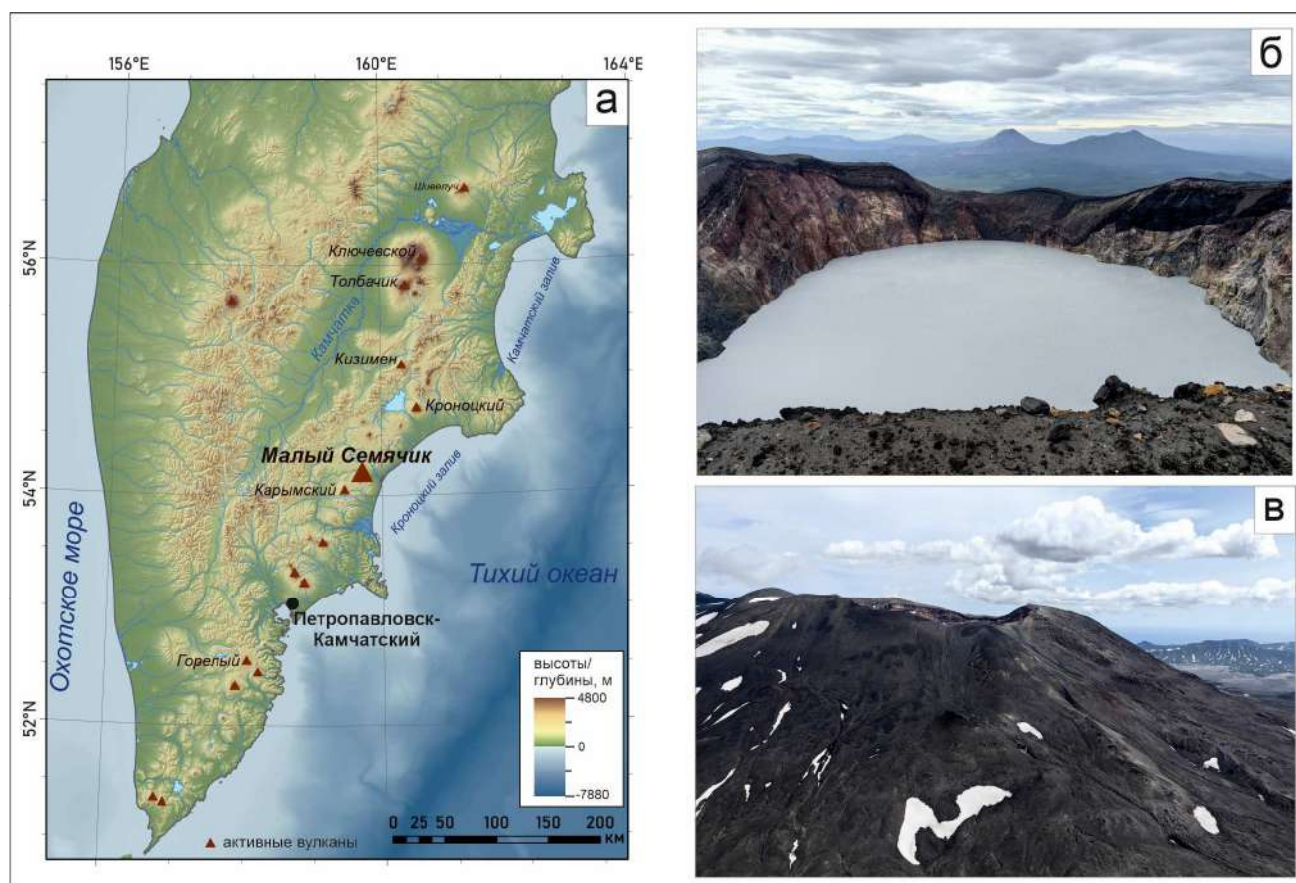


Рисунок 1.8. – Местоположение вулкана Малый Семячик на карте полуострова Камчатка (а); оз. Зеленое по состоянию на 17.08.2023 г., на дальнем плане вулкан Карымский (б); активный конус вулкана (каино-Семячик) (в)

Кайно-Семячик (Рисунок 1.8в) – единственный действующий конус – образовался примерно 8100 лет назад. В его развитии выделены два крупных этапа вулканизма [Селянгин, Брайцева, 1991]. Первый, отвечающий времени построения конуса до высоты, близкой к современной (~3500 лет), характеризовался высокой эксплозивной активностью с быстрым накоплением пирокластического материала и излияниями лавовых потоков. В ходе второго этапа мощные эксплозивные извержения, разрушающие вершину, чередовались с излияниями лавовых потоков, восстанавливающими ее до предельной высоты. Последнее крупное извержение произошло ~400 лет назад и носило эксплозивный характер. В результате взрыва образовался кратер, названный впоследствии кратером Троицкого. Исторические извержения приурочены к этому кратеру и происходили в 1851, 1852, 1945-1946 гг. и, возможно, в 1952 г. [Горшков и др., 1975].

Озеро в кратере Троицкого (оз. Зеленое) (Рисунок 1.8б) сформировалось после извержения 1945-1946 гг. [Влодавец и др., 1948] и существует уже более 75 лет. Абсолютные

отметки верхней кромки кратера составляют 1270-1400 м. Стенки кратера обрывистые, практически вертикально возвышаются на 100-150 м над озером, заполняющим его дно. Как показали результаты батиметрической съемки, выполненной в 1993 г. [Takano et al., 1995], чаша озера имеет форму конуса с неровными краями и максимальную глубину ~120 м. Самая глубокая часть представляет собой активную воронку, сквозь которую поднимается газонасыщенный поток термальных вод, в периоды активизации фиксируемый на поверхности «грифоном» (водным бугром с расходящимися потоками воды), выделяющимся на фоне остальной части более темным пятном, края которого окаймляет ярко-желтая самородная сера [Горшков и др., 1975; Гавриленко и др., 1993]. Озеро Зеленое содержит ультракислую ($\text{pH} < 1$) воду сульфатно-хлоридного состава с минерализацией от 8 до 42 г/л и температурой от 8°C до 40°C, в зависимости от состояния вулкана и периодов его активности [Калачева и др., 2022б; Taran et al., 2021]. Химический состав по состоянию на 2020 г. представлен в Таблице А1 (Приложение А). Эволюция химического состава кратерного озера, его гидрохимический баланс в зависимости от состояния вулкана рассматривается в **Главе 4**.

Вулкан Горелый ($52^{\circ}33.466'$ с.ш., $158^{\circ}2.453'$ в.д.) входит в южную часть Восточного вулканического пояса Камчатки и находится в 75 км к юго-западу от г. Петропавловск-Камчатский (Рисунок 1.9а). Современная постройка занимает центральную часть кальдеры более древнего щитового вулкана и состоит из трех слившихся конусов, вытянутых в единый хребет в субширотном направлении. Абсолютная высота центрального конуса – 1829 м. На вершине вулкана насчитывается 11 наложенных друг на друга кратеров, а на склонах зафиксировано около 40 побочных прорывов с лавовыми потоками различной протяженности [Кирсанов, Мелекесцев, 1991].

В центральном активном кратере вулкана, имеющем телескопическое строение, регулярно возникало и существовало длительные периоды времени ультракислое термальное озеро (Рисунок 1.9б, в). Оно наблюдалось в разные годы (1960, 1978-1979 и 1984 гг.) и упоминается в работе [Кирсанов, Озеров, 1983]. Перед извержением, произошедшим в 1985 г., озеро исчезло, время его последующего образования неизвестно; однако в 1992 г. оно уже вновь заполняло дно воронкообразного колодца кратера [Егоров и др., 1998]. Диаметр озера составлял 70 м, в бортах колодца и возле уреза воды наблюдались многочисленные фумаролы, формирующие серные постройки высотой до 2 м [Гавриленко и др., 2009]. Впервые озеро было опробовано в 1996 г. [Егоров и др., 1998] и характеризовалось как теплое ($T = 37^{\circ}\text{C}$), ультракислое ($\text{pH} = 1.13$), бирюзового цвета с ярко-желтыми разводами флотационной серы. Вода по составу сульфатно-хлоридная, общая минерализация – 23 г/л, в катионном составе отмечено высокое содержание основных породообразующих элементов (Fe, Al, Ca, Mg, Na, K). К началу 2000-х гг. уровень воды повысился на 50 м, а площадь озера увеличилась в 10 раз [Melnikov et al., 2008]. Минерализация

воды возросла до 33 г/л, а pH снизился до 0.7, что свидетельствовало о постоянном наращивании активности в центральном кратере [Гавриленко и др., 2009]. Помимо наземных фумарольных выходов по периметру озера и на внутренних стенках кратера, в июле 2007 г. авторами цитируемой статьи впервые наблюдались потоки газогидротермальных струй (грифонов) (Рисунок 1.9в) в центральной части озера, оконтуренные ярко-желтыми ореолами коллоидной серы.

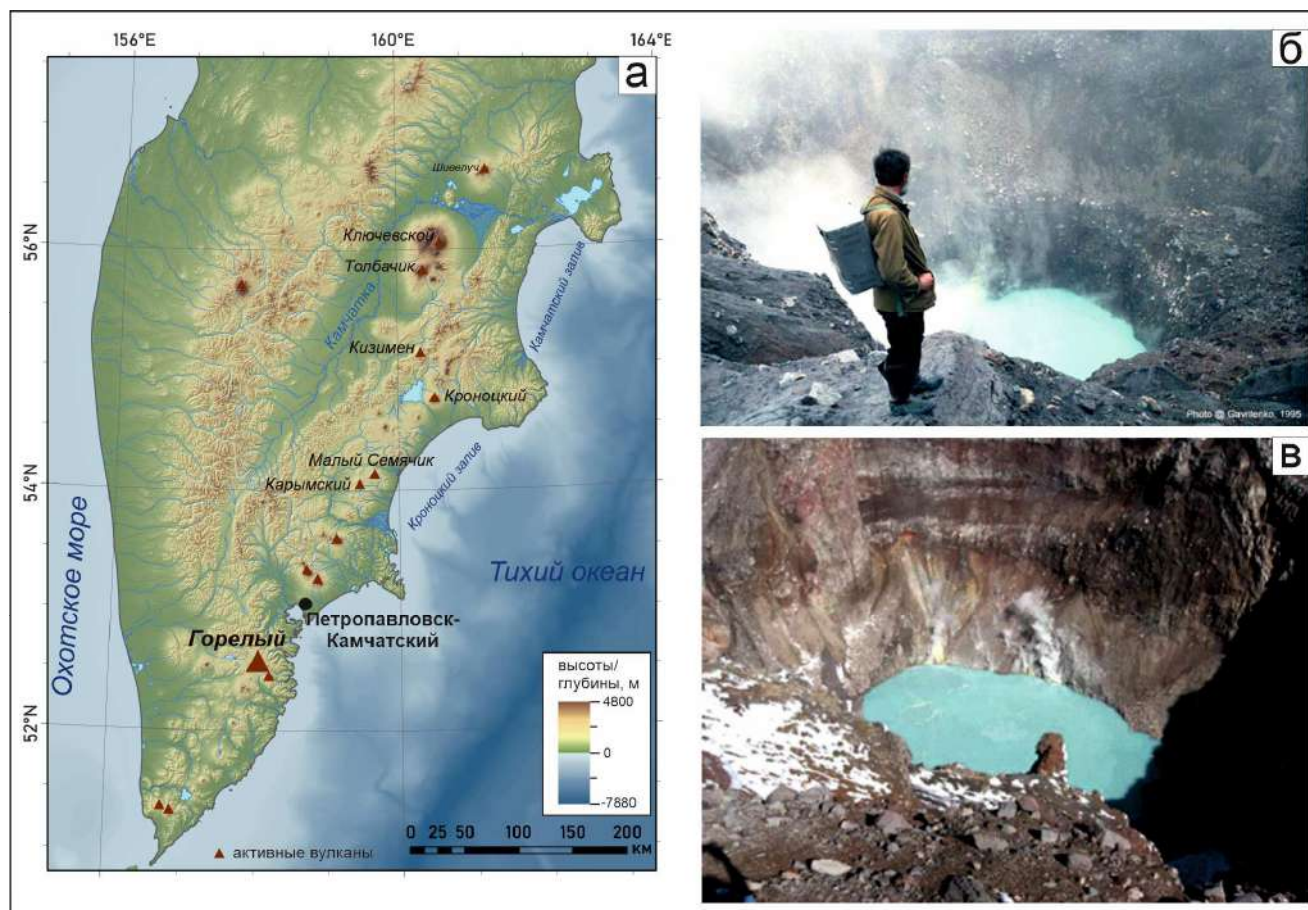


Рисунок 1.9. – Расположение вулкана Горелый на карте полуострова Камчатка (а); озеро в центральном кратере вулкана Горелый: по состоянию на 1995 г. (б) и на 2007 г. (в).
Автор фото – Г. Гавриленко из [Гавриленко и др., 2009]

После образования выхода высокотемпературного (870°C) газа в основании северо-восточной стенки центрального кратера вулкана озеро стало уменьшаться. В 2011 г. это уже было небольшого размера озерцо с холодной ($T = 7^{\circ}\text{C}$), но ультракислой ($\text{pH} = 2.61$) водой сульфатно-хлоридного состава с минерализацией 2.2 г/л [Чаплыгин и др., 2015]. В последующие годы, включая весну 2024 г., постоянное озеро в кратере не наблюдалось. В период снеготаяния здесь образуется небольшой водоем. Химический состав озера по состоянию на 2008 г. показан в Таблице А1.

1.2.2. Япония

В Японии насчитывается не менее 14 вулcano-гидротермальных систем, разгружающихся в виде термальных источников [Kimbara, Sakaguchi, 1989; Sasaki, 2018]. Наиболее полный набор гидрохимических данных (Таблица А1) в открытых публикациях был найден для восьми из них, включая гидротермальные системы вулканов Сиретоко-Иозан, Атосанупури, Токачидаке, Акиита-Якеяма, Зао, Кусацу-Сиране, Асо, Сацума-Иводзима (Рисунок 1.10). Для двух вулканов Кусацу-Сиране (о. Хонсю) и Асо (о. Кюсю), помимо источников, характерно наличие активных кратерных озер с ультракислой водой сульфатно-хлоридного состава [Ohba et al., 1994, 2000, 2008, 2019; Shinohara et al., 2015, 2018; Hernández et al., 2021; Terada et al., 2022 и др.].

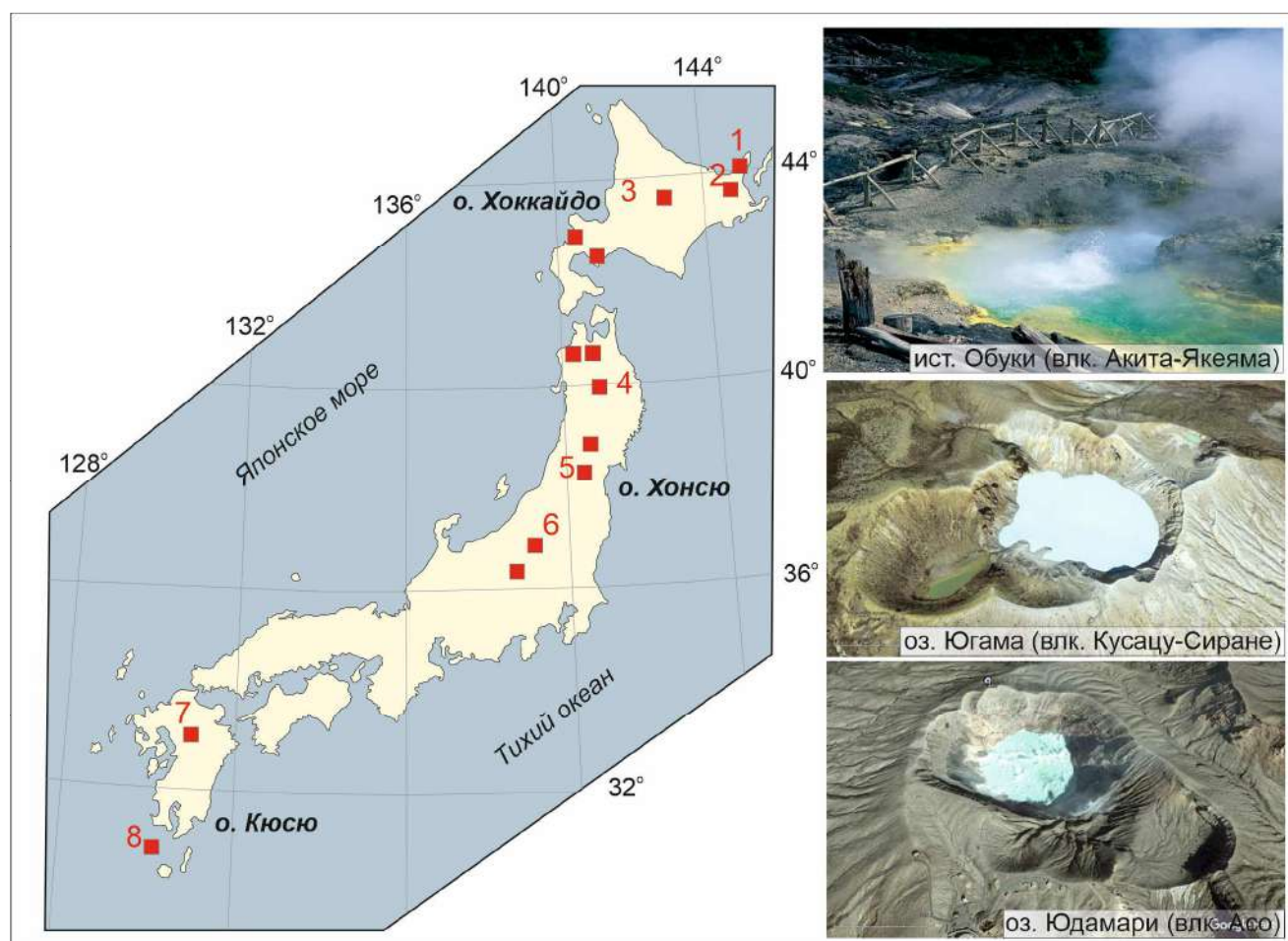


Рисунок 1.10. – Распределение ультракислых термальных источников и озер с ASC-водой на Японских островах, согласно [Kimbara, Sakaguchi, 1989].

Цифрами отмечены вулcano-гидротермальные системы, включенные в исследование: 1 – Сиретоко-Иозан (Shiretokoiozan), 2 – Атосанупури (Atosanupuri), 3 – Токачидаке (Tokachidake), 4 – Акиита-Якеяма (Akita-Yakeyama), 5 – Зао (Zao), 6 – Кусацу-Сиране (Kusatsu-Shirane), 7 – Асо (Aso), 8 – Сацума-Иводзима (Satsuma-Iwojima). Фотография ист. Обуки (вулкан Акиита-Якеяма) с сайта <http://veryjapanese.jp/places/tamagawa-onsentamagawa-hot-springs/> Изображения кратерных озер по данным спутниковой карты Google Maps <https://www.google.com/maps>

Сиретоко-Иозан (Shiretokoiozan) (44°08.00' с.ш., 145°09.68' в.д.) – самый крупный составной четвертичный стратовулкан полуострова Сиретоко (о. Хоккайдо), сложенный переслаивающимися андезитовыми лавами и пирокластическим материалом [Japan Meteorological Agency, 2013]. На его вершине есть два больших кратера с экструзивными куполами. Активный эксплозивный кратер, расположенный на северо-западном склоне вулкана, характеризуется слабой фумарольной деятельностью и периодическими выбросами значительного количества расплавленной серы. Последнее «серное» извержение произошло в 1936 г.

Всего известны и описаны две группы ультракислых сульфатно-хлоридных источников на западном склоне вулкана [Yamamoto et al., 2017]. Эти источники имеют схожие физико-химические параметры (pH = 1.2-2, температура до 92°C, минерализация от 4.5 до 6.8 г/л). Концентрация SO_4^{2-} составляет 3-4 г/л, Cl^- практически в 3 раза ниже (880-1500 мг/л) (мольное отношение $\text{SO}_4/\text{Cl} \sim 1$). Источники характеризуются высокими содержаниями фтор-ионов (максимальное значение 35 мг/л), Al (130 мг/л) и Fe (98 мг/л). Согласно [Yamamoto et al., 2017], наличие близповерхностного водоносного горизонта, в котором происходит растворение вулканических газов с формированием ультракислых растворов и накоплением серных залежей, подтверждается данными геофизических исследований (электрическое зондирование). Сток термальных вод осуществляется в ручей, который впадает в Японское море. При смешении речных и морских вод формируется протяженный обесцвеченный шлейф [Japan Meteorological Agency, 2013].

Вулканический комплекс Атосанупури (Atosanupuri) (43°36.70' с.ш., 144°26.41' в.д.) заполняет восточную половину древней кальдеры в центре о. Хоккайдо. В пределах вулканического комплекса расположены 10 экструзивных куполов, сформировавшиеся в течение 10 тыс. лет после кальдерообразующего извержения [Japan Meteorological Agency, 2013]. Самым молодым является лавовый купол Атосанупури, расположенный в северо-восточной части комплекса. Исторических извержений не зафиксировано, вулкан проявляет сольфатарную деятельность. У его подножия расположено термальное поле с низкотемпературными фумаролами и водно-грязевыми кипящими котлами с водой сульфатного состава [Matsubaya et al., 1983]. Примерно в 2.5 км к северу от купола, на высоте 140 м над уровнем моря находятся ультракислые горячие источники с водой хлоридно-сульфатного состава [Iwasaki et al., 1966]. Здесь насчитывается около шестидесяти выходов с температурой от 40 до 65°C, часть из них выводится на поверхность неглубокими скважинами [Matsubaya et al., 1983]. Источники характеризуются отсутствием свободно выделяющихся газов, низкими значениями pH (1.5-1.6) и минерализацией до 10 г/л. Общее содержание сульфата ($\text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$) достигает 4.5-5 г/л, хлорид-ионов 1.4-1.5 г/л. Концентрация Al^{3+} до 236 мг/л, Fe до 125 мг/л [Iwasaki et al., 1966].

Вулкан Токачидаке (Tokachidake) (43°25.08' с.ш., 142°41.16' в.д.) расположен в центре о. Хоккайдо и входит в одноименную группу, состоящую из многочисленных разновозрастных базальтовых и андезитовых вулканических построек [Japan Meteorological Agency, 2013]. В последние 10 000 лет извержения происходили на северо-западном склоне вулкана и носили эксплозивно-эффузивный характер с образованием множества кратеров и небольших потоков лавы. Это один из наиболее активных вулканов Японии, в XX-м веке произошли три магматических события [Takahashi et al., 2015]. В кратерах, образовавшихся в результате извержений 1926 г. и 1962 г., сосредоточена современная фумарольная активность. Последнее извержение (1988-1989 гг.) сопровождалось образованием небольших пирокластических потоков и массовым выбросом вулканических бомб [Takahashi et al., 2019]. Ультракислые ($\text{pH} < 3.1$) теплые ($\sim 30^\circ\text{C}$) сульфатно-хлоридные воды с минерализацией около 1 г/л разгружаются двумя группами в 3 км на запад и на юго-запад от вершины [Takahashi et al., 2015]. Состав их не постоянен и зависит от степени активности вулкана Токачидаке. В связи с этим, для выявления изменений в поведении вулкана на всех группах термальных вод данного района ведется многолетний (с середины 1980-х гг.) геохимический мониторинг [Takahashi et al., 2015, 2019].

Акита-Якеяма (Akita-Yakeyama) (39°57.84' с.ш., 140°45.52' в.д.) – стратовулкан диаметром около 7 км и относительной высотой около 700 м, расположен внутри более древней кальдеры в центральной части о. Хонсю. Вулканическая постройка сложена преимущественно андезитом, породы ее привершинной части гидротермально переработаны. На вершине есть кратер диаметром 600 м с двумя дацитовыми куполами [Japan Meteorological Agency, 2013]. Здесь находятся многочисленные низкотемпературные ($< 100^\circ\text{C}$) фумаролы, термальные источники и небольшие кратерные озера [Sasaki, Tsuchiya, 2023]. Вулкан Акита-Якеяма в историческое время характеризуется только фреатическим типом извержений. Последние зафиксированные взрывы произошли в 1997 г. [Ueda et al., 2021]. На западном склоне вулкана, в эксплозивном кратере, в бассейне р. Юкава (префектура Тамагава), расположен очаг разгрузки ультракислых сульфатно-хлоридных горячих вод. Самым крупным из термальных выходов является источник Обуки, существующий уже более 300 лет (см. Рисунок 1.10) [Furukawa, Ueda, 2021]. Характерными свойствами этого источника являются низкие значения pH (1.2), высокая температура (98°C), значительный дебит (~ 160 л/с) и преобладание содержания Cl^- над SO_4^{2-} в анионном составе. Работами [Sakai, Matsubaya, 1977; Muto, Matsubaya, 2002; Sato et al., 2010] показано, что источники префектуры Тамагава представляют собой смесь магматических газов и местной метеорной воды. Доля магматической компоненты составляет в среднем 14-25 %. Это самые известные ультракислые источники в мире; период наблюдений за их химическим составом является наиболее продолжительным. Геохимический мониторинг наиболее крупного источника

Обуки проводится без перерывов с 1950 г. [Muto, Matsubaya, 2002; Yoshiike, 2003; Sanada et al., 2006; Ueda et al., 2021].

Вулкан Зао (Zao) ($38^{\circ}08.21'$ с.ш., $140^{\circ}27.21'$ в.д.) представляет собой сложный стратовулкан, состоящий из нескольких близкорасположенных конусов, ориентированных с севера на юг. Активность в настоящее время проявляют два центральных андезитовых конуса. В историческое время зарегистрировано не менее 23 извержений [Nishi et al., 2019]. Последнее извержение произошло в 1895-1896 гг. в вершинном кратере, заполненном озером, и носило фреатический характер. Ультракислые (pH ~ 1) горячие ($40-60^{\circ}\text{C}$) источники находятся на северо-западном склоне активного конуса Куманодаке и содержат воду сульфатно-хлоридного состава с минерализацией до 6 г/л [Kiyosu, Kurahashi, 1984; Ishikawa et al., 2007].

Кусацу-Сиране (Kusatsu-Shirane) ($36^{\circ}38.63'$ в.д., $138^{\circ}32.27'$ с.ш.) – действующий вулкан, расположенный в центральной части о. Хонсю. Вершина вулкана состоит из трех молодых пирокластических конусов, вытянутых с севера на юг. С 1805 г. было зарегистрировано тринадцать извержений [Ohba et al., 2019], носивших фреатический характер. Все извержения происходили через пирокластический конус Сиране, в одном из кратеров которого находится кратерное озеро Югама диаметром 200 м и средней глубиной 25 м, наполненное ультракислой водой с pH < 1.2 (см. Рисунок 1.10) [Ohba et al., 1994, 2008; Terada et al., 2022]. Через несколько воронок, расположенных на дне озера, происходит постоянное поступление гидротермального флюида с высокой долей магматических газов [Hernández et al., 2021]. Вода в озере имеет среднюю температуру $24-25^{\circ}\text{C}$, pH 1.01, концентрацию SO_4^{2-} до 1.7 г/л и Cl^- до 2.6 г/л. В подводных жерлах оз. Югама наблюдается расплавленная сера при 126°C , а на поверхности плавают шарики самородной серы [Ohba et al., 2000]. На склонах вулкана распространено множество горячих кислых источников, но только источники долины реки Ю (Yu) содержат ультракислую (pH < 2) сульфатно-хлоридную воду с минерализацией до 7 г/л и температурой от 50 до 94°C [Kikawada et al., 1993, 2008, 2017].

Вулкан Асо (Aso) ($32^{\circ}53.12'$ с.ш., $131^{\circ}05.35'$ в.д.) расположен на острове Кюсю (юг Японии), в одной из крупнейших кальдер мира (18 км с востока на запад и 25 км с севера на юг). После кальдерообразующих извержений образовалось более 17 посткальдерных конусов. Активным является андезитобазальтовый конус Накадаке, характеризующийся эксплозивным типом извержений. С начала XX века произошло более 70 извержений [Shinohara et al., 2018]. В постройке вулкана находится гидротермальная система, которая питает кратерное озеро (см. Рисунок 1.10), формирующееся в периоды покоя вулкана [Terada et al., 2012]. Это одно из наиболее труднодоступных озер мира, практически отвесные стенки высотой до 120 м возвышаются кольцом вокруг водоема. Озеро содержит горячую ($>50^{\circ}\text{C}$) ультракислую (pH < 1) минерализованную (до 120 г/л) воду с высокими концентрациями SO_4 (до 60 г/л), Cl (38 г/л) и

катионов, главными из которых выступают Fe (4.9 г/л) и Al (6.9 г/л) [Miyabuchi, Terada, 2009].

Сацума-Иводзима (Satsuma-Iwojima) (30°47.48' с.ш., 130°18.44' в.д.) – остров-вулкан размерами 6×3 км. Он находится на гребне преимущественно подводной древней кальдеры, расположенной в ~50 км к югу от о. Кюсю. Центральную часть вулкана занимает риолитовый купол Иводаке высотой 704 м. Эруптивная деятельность вулкана прекратилась ~1200 лет назад, однако на протяжении как минимум 800 лет на его вершине наблюдается фумарольная активность [Shinohara et al., 1993]. Здесь и в настоящее время разгружаются высокотемпературные фумаролы (до 880°C). Низкотемпературные фумаролы (<110°C) встречаются на внешних склонах вулкана. Ультракислые горячие источники хлоридно-сульфатного состава (pH 1.1-1.8, T 70-42°C) выходят вдоль восточной половины острова, в основном на высоте <5 м над уровнем прилива [Hedenquist et al., 1994]. Вдоль этой части побережья проходят почти непрерывные, четко очерченные участки воды, имеющие цвет от белого до зеленого за счет гидратированных оксидов, образующихся при смешивании богатых алюминием и железом кислых вод с морской водой [Nogami et al., 1993].

1.2.3. Индонезия и Новая Зеландия

На малых и больших островах Индонезии не отмечены ультракислые вулканогидротермальные системы с поверхностными проявлениями, представленными исключительно источниками, здесь находится большое количество активных и потухших вулканов с кратерными озерами, содержащими, в том числе, и воды ASC-типа. Например, в 7 из 20 вулканов о. Ява присутствуют кратерные озера [Sriwana et al., 2000]. Встречаются также гибридные системы, для которых характерно наличие как озера, так и горячих источников. Однако, лишь немногие из них детально изучены, наиболее известными являются оз. Кава-Иджен, занимающее кратер вулкана Иджен [Delmelle, Bernard, 1994, 2000; Delmelle et al., 2000, 2015b; van Hinsberg et al., 2010, 2015, 2020; Inguaggiato et al., 2020a и др.] и озера вулкана Келимуту [Pasternack, Varekamp, 1994; Murphy et al., 2018]. На Рисунке 1.11 показано расположение рассматриваемых в данной работе вулканогидротермальных систем, составы термальных вод представлены в Таблице А1.

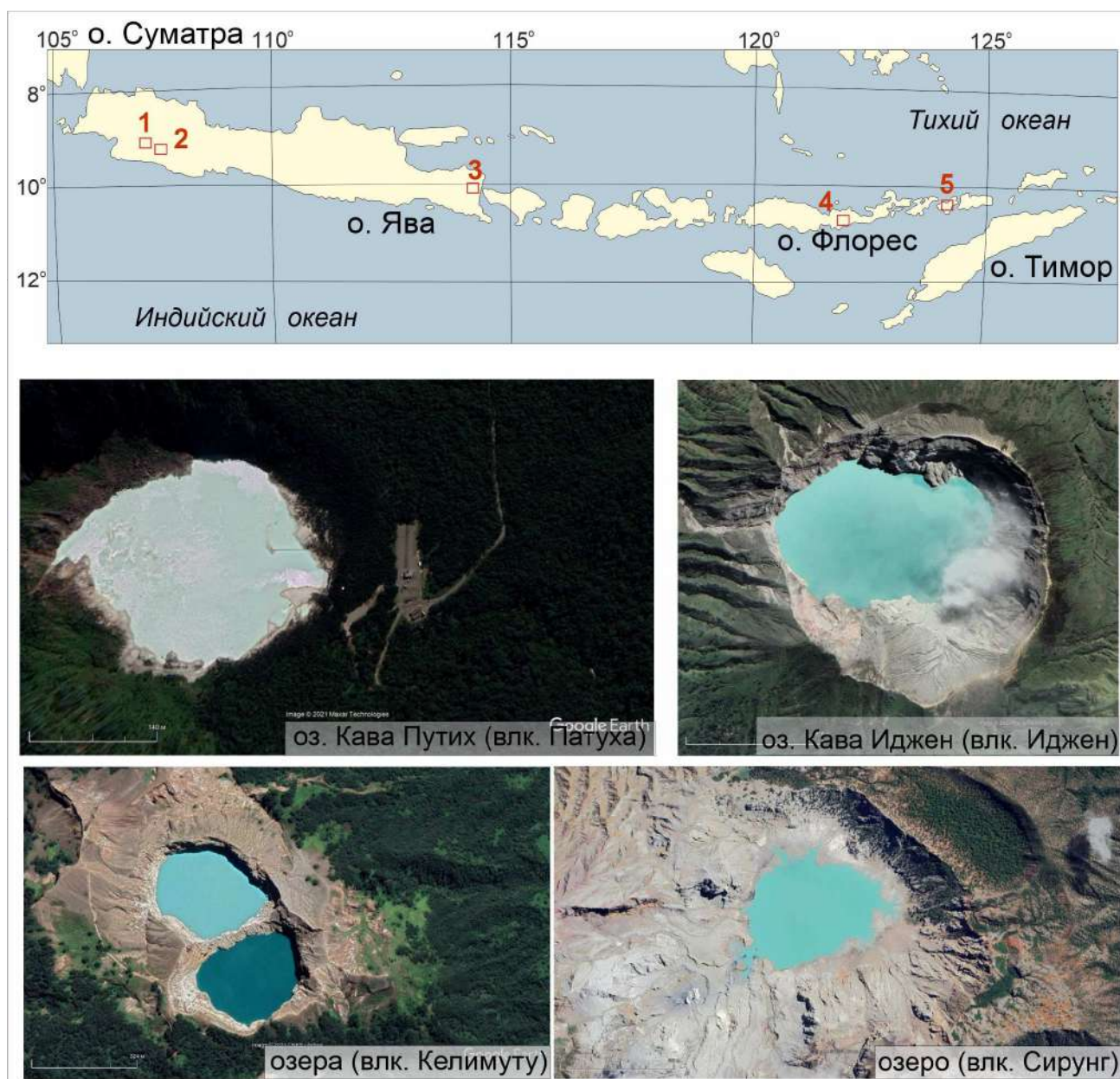


Рисунок 1.11. – Расположение вулcano-гидротермальных систем Индонезии с кратерными озерами и термальными источниками с ASC-водой. Цифрами отмечены вулcano-гидротермальные системы, включенные в исследование: 1 – Патуха (Patuha), 2 – Папандаян (Papandayan), 3 – Иджен (Ijen), 4 – Келимуту (Kelimutu), 5 – Сирунг (Sirung). Изображения кратерных озер по данным спутниковой карты Google Maps <https://www.google.com/maps>

Вулкан Патуха (Patuha) ($7^{\circ}09.70'$ ю.ш., $107^{\circ}24.03'$ в.д.) на о. Ява входит в ряд четвертичных вулканов, расположенных вдоль южной границы внутригорной Бандунгской котловины. Он является центром верхнеплейстоценовой активности, тогда как о его исторических извержениях информации нет. Современная активность вулкана проявляется в виде гидротермальной деятельности. В открытом с одной стороны кратере Кавах Путих («Белый кратер») находится ультракислое оз. Кава Путих (Рисунок 1.11). Сильная конвекция вызвана притоком газонасыщенных термальных флюидов, поступающих со дна озера из выходов, расположенных преимущественно в западной половине озера. На поверхности плавают

скопления шариков серы [Sriwana et al., 2000]. Постоянный сток из озера отсутствует. Изменения объема воды в озере связаны с сезонными колебаниями количества осадков/испарения, поэтому глубина озера варьирует от 8 до 17 м, диапазон температур составляет от 26 до 34°C, pH – от 0.5 до 1.3. На склонах вулкана существуют несколько групп термальных источников, однако только теплый источник Алун-алун разгружает кислую (pH 2.8-4.5) сульфатно-хлоридную воду с температурой 20-30°C [Sriwana et al., 1998].

Папандаян (Papandayan) (7°19.09' ю.ш., 107°43.95' в.д.) – сложный стратовулкан, расположенный в 180 км к юго-востоку от столицы Индонезии г. Джакарта. На вершине вулкана находятся 4 кратера с активными фумарольными полями. Последнее крупное извержение произошло в 1772 г. и носило катастрофический характер. Сошедший с вулкана пирокластический поток прошел через 40 деревень и унес жизни почти 3 тыс. человек [Neuman van Padang, 1951]. Более поздние и менее разрушительные извержения произошли в 1882, 1923-1927, 1942, 1993 и 2002 гг. [Byrdina et al., 2018]. Вулкан характеризуется активной гидротермальной деятельностью, проявляющейся в виде фумарол, грязевых котлов, термальных озер и источников, сосредоточенных в кратере, образовавшемся во время извержения 1772 г. Химический состав газов и/или горячих источников отражает взаимодействие между глубинными флюидами и поверхностным водоносным горизонтом. Здесь выделяются две основные группы кислых термальных вод [Mazot et al., 2008]: сульфатные и сульфатно-хлоридные. Ультракислые и кислые сульфатно-хлоридные воды имеют pH от 1.6 до 4.6, температуру от 17 до 94°C и минерализацию от 0.5 до 8.4 г/л. После извержения, произошедшего в ноябре 2002 г., образовалось небольшое кратерное озеро (диаметром 80 м) с водой ASC-типа [Mazot et al., 2007].

Иджен (Ijen) (08°03.33' ю.ш. 114°14.38' в.д.) – небольшой активный стратовулкан, расположенный на юго-восточном краю кальдеры Иджен в восточной части о. Ява. Состав свежих магматических отложений в основном варьирует от базальтов до андезитов [van Hinsberg et al., 2010]. В течение длительного периода вершинный кратер вулкана занимает крупнейшее в мире теплое (>35°C) озеро с ультракислой (pH ~ 0) минерализованной (>100 г/л) водой сульфатно-хлоридного состава (см. Рисунок 1.11) [Delmelle, Bernard, 1994; Delmelle et al., 2000; Caudron et al., 2017, Inguaggiato et al., 2020a и др.]. Последнее фреатомагматическое извержение вулкана произошло в 1817 г. и привело к исчезновению озера на некоторое время [Takano et al., 2004]. Более поздняя активность ограничивалась фреатическими взрывами и мощной фумарольной активностью на восточном берегу озера [Caudron et al., 2015]. Температуры в устье фумарол варьируют в диапазоне от 169°C до 450°C [Delmelle et al., 2000]. Содержание анионов и катионов в озере контролируется гидротермально-вулканическим вкладом и растворением вулканических пород [Delmelle, Bernard, 1994; van Hinsberg et al., 2010]. Присутствие серных

пятен и серных шариков на поверхности озера указывает на наличие скопления расплавленной серы на его дне [Takano et al., 2004]. Сток из озера и ультракислые термальные воды, выходящие на западном склоне вулкана в виде ряда просачивающихся источников, сливаются в единый водоток. Термальные воды имеют $\text{pH} \sim 0$, но pH реки повышается по мере того, как она смешивается с водами холодных пресных притоков [Palmer et al., 2011].

Келимуту (Kelimutu) ($8^{\circ}46.15'$ ю.ш., $121^{\circ}49.08'$ в.д.) – крупный стратовулкан, расположенный на о. Флорес в цепи Малых Зондских островов. В верхней части постройки вулкана, глубоко внутри кратеров с крутыми стенками, находятся три ультракислых озера (см. Рисунок 1.11) [Pasternack, Varekamp, 1994]. Тиву Ата Поло (Tiwu Ata Polo, TAP), «зачарованное озеро», является самым юго-восточным из трех озер. О подводной фумарольной или гидротермальной активности TAP свидетельствует крупный грифон в его северо-западной части, отмеченный на поверхности белой пеной и крупными газовыми пузырями. Тиву Нува Мури Коо Фай (Tiwu Nuwa Muri Koo Fai, TiN), «озеро юношей и девушек», является центральным озером. Поверхностные воды TiN находятся в постоянном движении: под действием мощной восходящей струи, выходящей в центре озера, желтая пена перемещается к стенкам кратера. Тиву Ата Мбупу (Tiwu Ata Mbuwu), «озеро старейшин», заполняет воронку, расположенную внутри более крупной воронки. Активности в озере не наблюдается, тогда как береговая линия покрыта мелкими красно-желтыми налетами и кристаллами гипса. Озера вулкана Келимуту имеют яркий цвет, который периодически меняется [Murphy et al., 2018], и различаются по температуре и химическому составу. Два из них содержат ультракислые сульфатно-хлоридные воды. Вода TAP ультракислая с высоким содержанием Cl^- (2.7 г/л), SO_4^{2-} (9.8 г/л). Основными катионами являются алюминий (1.5 г/л) и железо (1.2 г/л). Температура воды на поверхности аналогична температуре окружающего воздуха, но повышается с глубиной (1°C на каждые 10 метров). Воды TiN представляют собой значительно более концентрированный раствор с минерализацией более 90 г/л [Pasternack, Varekamp, 1994].

Вулкан Сирунг (Sirung) ($8^{\circ}29.89'$ ю.ш., $124^{\circ}07.78'$ в.д.) сложен андезитовыми лавами и пирокластикой, имеет высоту 862 м и усечен кальдерой шириной 2 км [Poorter et al., 1989; Bani et al., 2017]. С 1852 г. произошло не менее 12 фреатических/фреатомагматических извержений. В активном кратере сосредоточены проявления фумарольной и гидротермальной деятельности. Большую часть дна кратера занимает горячее ($T = 41^{\circ}\text{C}$) ультракислое ($\text{pH} = 0.4$) озеро (см. Рисунок 1.11). В анионном составе концентрации SO_4 и Cl достигают 24.6 г/л и 17.5 г/л, соответственно. Среди катионов основными являются Al (1.8 г/л), Ca (1.7 г/л) и Fe (0.9 г/л). В юго-западной части кратера находятся озеро меньших размеров, термальный источник, грязевые котлы, широкий субкратер, из которого происходит постоянный выброс газа, и несколько фумарол с серными постройками [Bani et al., 2017; Caudron et al., 2018]. С западного склона

вулкана стекают три реки, вода которых характеризуется ультракислой реакцией ($\text{pH} = 1.3$), сульфатно-хлоридным составом, минерализацией свыше 10 г/л и высокой температурой (до 59°C) [Caudron et al., 2018]. Данных по гидрологии этих рек нет, но можно предположить, что основными источниками их питания являются выходы ультракислых термальных вод, разгрузка которых предполагает наличие близповерхностной гидротермальной системы с горизонтом ASC-вод. При смешении речных и морских вод происходит формирование протяженных шлейфов обесцвеченной воды.

Новая Зеландия: Руапеху (Ruapehu) ($39^\circ 16.98' \text{ ю.ш.}$ $175^\circ 33.85' \text{ в.д.}$) – активный андезитовый стратовулкан, расположенный в южной части вулканической зоны Таупо (Новая Зеландия) [Hackett, Houghton, 1989]. В его активном южном кратере находится одно из наиболее глубоких ультракислых озер (глубина в центральной части более 100 м) (Рисунок 1.12) [Massey et al., 2010]. Озеро отличается непостоянством температуры (от 10°C до 60°C) и расхода (от 0 до 500 л/с) [Giggenbach, 1974; Christenson et al., 2000; Hurst et al., 2012]. Естественные циклы опустошения и наполнения кратерного озера, в основном, связаны с вулканической активностью и таянием снега (ледников), соответственно. Сток из озера осуществляется в южной части кратера [Cook et al., 2018]. Это одно из наиболее изученных ультракислых озер мира. Регулярные наблюдения за температурой, химическим составом и скоростью оттока воды проводятся с интервалом в один-два месяца, начиная с 1965 г. [Giggenbach, Glover, 1975; Hurst et al., 1991; Hurst, Vandemeulebrouck, 1996; Christenson et al., 2000; 2010]. Химический состав озера представлен в Таблице А1.



Рисунок 1.12. – Расположение вулcano-гидротермальных систем Новой Зеландии с кратерными озерами с ASC-водой. Изображения кратерных озер по данным спутниковой карты Google Maps <https://www.google.com/maps>

Уайт Айленд (White Island – Белый остров) ($37^\circ 31.26' \text{ ю.ш.}$, $177^\circ 11.08' \text{ в.д.}$) – андезитовый вулкан высотой 321 м и диаметром по береговой линии около 2 км, расположенный в 48 км от побережья Северного острова Новой Зеландии, в заливе Изобилия (Bay of Plenty) (см. Рисунок 1.12). Он является надводной частью крупного подводного вулкана [Mandon et al., 2020]

и в настоящее время характеризуется наиболее высокой активностью среди всех вулканов Новой Зеландии. Многочисленные фумаролы и источники, находящиеся в его открытом кратере, являются поверхностными проявлениями вулcano-гидротермальной системы [Giggenbach et al., 2003]. Мониторинг их химического состава и температуры продолжается более 40 лет [Giggenbach, Shanks, 1989; Christenson et al., 2017; Mandon et al., 2020]. Часть дна кратера периодически заполняется высокоминерализованным ультракислым (pH от -1 до +1) озером с температурой воды до 68°C и концентрациями Cl^- и SO_4^{2+} в диапазоне 35-150 и 5-45 г/л, соответственно [Christenson et al., 2017].

1.2.4. Латинская Америка

Аргентина: Действующий стратовулкан *Копаяэ* (*Copahué*) ($37^{\circ}51.350'$ ю.ш., $71^{\circ}09.596'$ з.д.), характеризующийся андезитовым и андезибазальтовым составом, расположен на границе Аргентины и Чили, на юго-западной окраине большой эксплозивной кальдеры Кавьяуэ (*Caviahue*) возрастом ~2 млн лет [Varekamp et al., 2006]. На его вершине находятся девять кратеров, самый восточный из которых в настоящее время активен [Agusto, Varekamp, 2016; Candela-Becerra et al., 2020]. С 1750 г. произошло 14 извержений, большинство из которых были фреатическими, с редкими фреатомагматическими и пирокластическими выбросами [Tamburello et al., 2015]. Последний активный цикл начался в июле 2012 г. с фреатических выбросов, содержащих небольшое количество пород вулканического канала и отложений со дна кратерного озера [Caselli et al., 2016]. В активном кратере Копаяэ находится горячее ультракислое озеро (Рисунок 1.13), а на восточном склоне (ниже на 200 м от края кратера) два горячих источника Вертиенте с pH = 1 формируют исток р. Рио-Агрио.

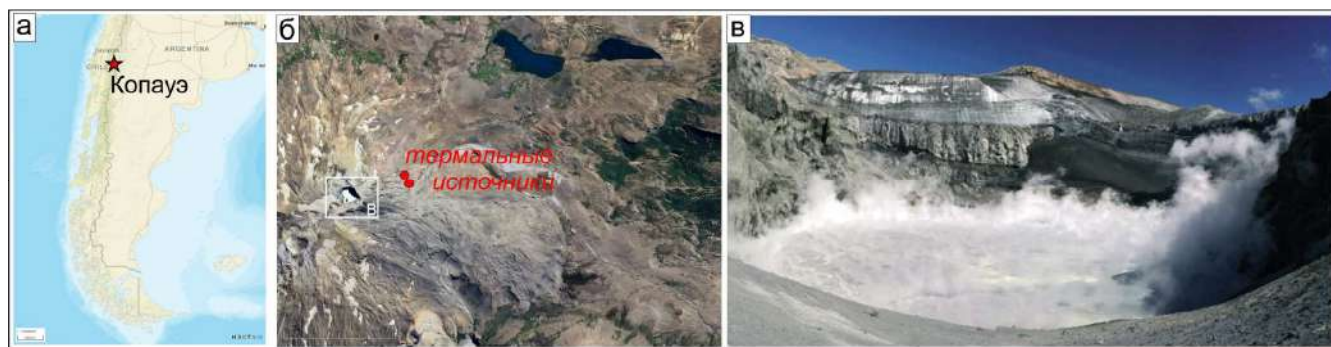


Рисунок 1.13. – Расположение вулкана Копаяэ на карте южной Аргентины и Чили (а); фрагмент карты Google Earth с расположением кратерного озера и термальных источников вулкана Копаяэ (б); кратерное озеро Копаяэ из [Tamburello et al., 2015] (в)

Озеро и источники являются поверхностными проявлениями локальной вулcano-гидротермальной системы, расположенной в верхней части постройки вулкана [Varekamp et al.,

2009; Agosto, Varekamp, 2016]. Вода озера характеризуется низким pH (<1) и высокой минерализацией с содержаниями Cl, SO₄ и F до 66, 9.1 и 0.9 г/л, соответственно. Источники Вертиенте имеют схожий состав (Таблица А1) и pH = 1-2. [Agusto, Varekamp, 2016].

Колумбия: Вулкан Невадо дель Руис (Nevado del Ruiz) (4°53.486' с.ш., 75°19.210' з.д.), расположенный в средней части Центральных Кордильер на Тихоокеанском побережье Колумбии (Рисунок 1.14), считается одним из самых активных и опасных вулканов страны, так как в зоне его влияния проживает около 600 000 жителей. Извержение 1985 г. вызвало образование мощного лахара, разрушившего г. Армеро, что привело к гибели более 23 000 человек [Sturchio et al., 1988a].



Рисунок 1.14. – Расположение вулcano-гидротермальных систем Центральной Америки с кратерными озерами и термальными источниками с ASC-водой. Цифрами отмечены вулcano-гидротермальные системы, включенные в исследование: 1 – Невадо дель Руис (Nevado del Ruiz), 2 – Пурасе (Purace), 3 – Ринкон-де-ла-Вьеха (Rincón de la Vieja), 4 – Поас (Poas), 5 – Санта-Ана (Иламатепек) (Santa-Ana), 6 – Эль-Чичон (El Chichón)

В районе вершины вулкана существует большое термальное поле с низкотемпературными фумаролами [Giggenbach et al., 1990]. Две основные группы ультракислых (pH = 1.3-2) термальных источников сульфатно-хлоридного состава расположены на северном (ист. Хотел Термалис) и восточном (ист. Агуа-Кальенте) склонах вулкана, на высоте ~3000 м над уровнем

моря. Наиболее минерализованные источники (10 г/л) имеют наименьший pH (Таблица A1). Температура воды достигает 62°C [Sturchio et al., 1988a; Inguaggiato et al., 2015].

Пурасе (Purace) (2°18.779' с.ш., 76°23.752' з.д.) – активный андезитовый стратовулкан (4650 м над уровнем моря), расположенный в северо-западной части Центральных Кордильер Колумбии. Исторические извержения известны с 1827 г., за этот период отмечено не менее 15 вулканических событий. Последнее извержение произошло в марте 1977 г. [Meza Maldonado et al., 2017]. Для вулкана характерна активная фумарольная и гидротермальная деятельность [Sturchio et al., 1988б]; в районе вершины находится обширное фумарольное поле с температурами парогазовых струй до 184°C.

На склонах вулкана разгружаются разнообразные по химическому составу термальные воды. Ультракислые (pH = 2) источники сульфатно-хлоридного состава с температурой 51°C и минерализацией ~5 г/л находятся на северо-западном склоне вулкана, вблизи серного рудника (см. Рисунок 1.14). Группа кислых (pH > 3) вод с температурой до 80°C расположена на восточном склоне; для них характерны меньшая минерализация (2 г/л) и более низкие концентрации макрокомпонентов (Таблица A1) [Inguaggiato et al., 2020б].

Коста-Рика: Ринкон-де-ла-Вьеха (Rincón de la Vieja) (10°49.892' с.ш., 85°20.181' з.д.) – единственный активный вулкан хребта Гуанакасте, протягивающегося вдоль Тихого океана в Коста-Рике (см. Рисунок 1.14). Это сложный андезитовый стратовулкан с максимальной высотой 1916 м (конус Санта-Мария), состоящий из семи соприкасающихся кратеров, образующих 8-километровый гребень северо-западного простирания внутри более древней широкой кальдеры [Kempter et al., 1996]. Последнее крупное магматическое извержение здесь произошло 3500 лет назад, а в исторический период наблюдений (начиная с 1851 г.) происходят только частые фреатоматматические/фреатические события. Все извержения этого периода происходят из активного кратера Ринкон, характеризующегося активной фумарольной деятельностью и наличием ультракислого озера сульфатно-хлоридного состава (Таблица A1) [Tassi et al., 2005]. В зависимости от состояния вулкана, температура воды колеблется в диапазоне от 28°C до 49°C, минерализация варьирует от 23 г/л до 175 г/л, pH от 0.3 до 1.2. [Tassi et al., 2009, Rappaterra et al., 2023]. На склонах вулкана, на разном удалении от активного кратера, расположены несколько групп термальных источников с близонейтральным pH [Kempter, Rowe, 2000].

Поас (Poas) (10°11.8180' с.ш., 84°13.8580' з.д.) – самый активный вулкан Центральноамериканской вулканической дуги (Коста-Рика) [Rodríguez et al., 2016]. Он представляет собой сложную постройку с максимальной высотой 2708 м над уровнем моря, состоящую как минимум из трех вложенных друг в друга кальдер и двух пирокластических конусов. Его деятельность характеризуется циклами фреатических и фреатоматматических извержений из активного кратера, происходящих в течение последних 200 лет [Rouwet et al.,

2019]. Наиболее распространенными продуктами извержений являются андезиты и андезибазальты [Ruíz et al., 2019]. В активном кратере находится ультракислое ($\text{pH} < 1$) оз. Лагуна Кальенте (Laguna Caliente) диаметром до 300 м (см. Рисунок 1.14), а также пирокластический конус высотой около 30 м, который является местом постоянной фумарольной активности [Rowe et al., 1992]. Химический состав озера характеризуется высокой минерализацией (до 90 г/л); SO_4 , Cl и F являются преобладающими анионами, а Al и Fe – наиболее распространенными катионами (Таблица А1) [Martínez et al., 2000; Rouwet et al., 2019; Rappaterra et al., 2022]. На северо-западном склоне вулкана, в бассейне р. Рио-Агрио, расположены источники также с ультракислой ($\text{pH}=1.5$) минерализованной (22 г/л) водой сульфатно-хлоридного состава [Rowe et al., 1995].

Сальвадор: Санта-Ана (Иламатенек) (Santa-Ana) ($13^{\circ}51.0'$ с.ш., $89^{\circ}37.7'$ з.д.) – самый высокий (2381 м над уровнем моря) и один из наиболее активных вулканов страны [Laiolo et al., 2017]. За последние 400 лет на вулкане Санта-Ана произошло не менее 13 фреатических или фреатомагматических извержений, сопровождавшихся излиянием лавовых потоков из вершинного или из вторичных конусов [Hasselle, 2019]. Последнее магматическое извержение произошло 01.10.2005 г., за ним последовали небольшие фреатические события 15 марта и 27 апреля 2007 г. [Laiolo et al., 2017].

Вершинная часть вулкана Санта-Ана состоит из четырех концентрических кратеров диаметрами от 1.5 км до 0.5 км. После фреатомагматического извержения 1904 г. в центральном кратере, имеющем крутопадающие стенки, образовалось ультракислое ($\text{pH} \sim 1$) озеро с водой хлоридно-сульфатного состава ($\text{SO}_4^{2-} = 8.4\text{--}13.0$ г/л, $\text{Cl}^- = 5.5\text{--}87.0$ г/л), температурой $19\text{--}30^{\circ}\text{C}$ и минерализацией 18.0–27.0 г/л (см. Рисунок 1.14) (Таблица А1) [Bernard et al., 2004; Colvin et al., 2013]. После фреатомагматического извержения 2005 г. активность вулкана была сосредоточена исключительно в кратерном озере и проявлялась циклами испарения, повышения температуры воды в озере, физико-химических изменений и спорадических фреатических взрывов [Laiolo et al., 2017].

Мексика: Вулкан Эль-Чичон (El Chichón) ($17^{\circ}21.601'$ с.ш., $93^{\circ}13.742'$ з.д.) – единственный действующий вулкан Чьяпанекской вулканической дуги в Мексике. Вулканическая постройка образована несколькими куполами и пирокластическими отложениями событий, датируемых от >370 тыс. лет назад до 1982 г. Все отложения имеют трахиандезитовый состав. Фундамент представлен неоген-палеогеновыми песчаниками и алевролитами, меловыми и юрскими известняками и эвапоритами [Peiffer et al., 2022].

После катастрофического извержения 1982 г. образовался кратер глубиной ~200 м и диаметром 1 км, частично заполненный озером [Taran et al., 1998]. С 1986 г. кратерное озеро характеризуется стабильными значениями pH (2.3–2.5) и температуры ($29\text{--}32^{\circ}\text{C}$) (см.

Рисунок 1.14) [Jácome Paz et al., 2016]. Гидротермальная деятельность в кратере представлена низкотемпературными ($<100^{\circ}\text{C}$) фумаролами на северо-восточном и восточном внутренних краях кратера, многочисленными кипящими котлами с содержанием сульфатов до 1 г/л и группой кипящих источников в северо-восточной части, разгружающих нейтральную Na-Ca-Cl-SO₄ воду (так называемые источники «Мыльный бассейн») [Taran et al., 1998; Taran, Rouwet, 2008; Taran, Peiffer, 2009]. Состав воды озера и содержание в ней хлоридов, в основном, контролируются стоком из этих источников, а содержание сульфата, во многом, окислением сероводорода из газовых выходов на дне озера.

За весь период наблюдения площадь поверхности озера неоднократно резко изменялась, объем воды колебался от 3×10^4 до 23×10^4 м³ [Rouwet et al., 2008; Taran, Rouwet, 2008]. Эти колебания объема сопровождались изменениями химического состава воды, в первую очередь, резкими сокращениями содержания хлорид-ионов (с 2-2.7 г/л до 0.13 г/л), что приводило к вариациям молярного отношения Cl/SO₄ от 0.01 до 10 [Peiffer et al., 2015]. Подобные изменения происходят в течение коротких интервалов (несколько месяцев) [Rouwet et al., 2004, 2008]. По оценкам, период обмена озерной воды составляет всего 2 месяца [Taran, Rouwet, 2008]. На юго-западном склоне вулкана обнаружены ультракислые (pH < 2.5) хлоридно-сульфатные источники с минерализацией до 17 г/л (Таблица А1) [Taran et al., 2008; Taran, Peiffer, 2009].

1.3. Выводы по Главе 1

Формирование ультракислых вулкано-гидротермальных систем в большой степени связано со специфической структурой вулканических аппаратов, а также с локальными гидрогеологическими особенностями. Основные критерии образования таких систем сводятся к следующему: 1) существование в постройке вулкана проводника магматических газов (SO₂ и HCl), результатом растворения которых в грунтовых водах являются ультракислые растворы, что приводит к образованию гидротермальной системы (гидротермального резервуара) в предвершинной части вулкана; 2) наличие специфической структуры проницаемости вулканической постройки, например, чередование проницаемых и непроницаемых зон (лавовые потоки – пирокластика); 3) значительный гидравлический градиент, обеспечивающий латеральный поток образовавшегося кислого раствора; 4) достаточно короткое время водообмена в системе и, соответственно, короткое время взаимодействия с вмещающими породами; 5) климат с высоким количеством осадков. Таким образом, это должна быть «проточная» система с высокой скоростью фильтрации.

Образование кратерных озер с ультракислой водой сульфатно-хлоридного состава описывает модель «тепловой трубы», которая подходит для локальных вулкано-

гидротермальных систем, пространственно ограниченной областью, близкой к подводящим магматическим каналам, заполненной раздробленным материалом фреатических/фреато-магматических извержений и окруженной более плотными породами постройки вулкана.

Гидротермальные системы, разгружающиеся в виде источников, приуроченные к постройкам активных андезитовых вулканов, имеют более сложную структуру. Существование водоносных горизонтов с ультракислым раствором под фумарольными полями вулканов подтверждается своеобразной фумарольной активностью, когда низкотемпературные фумаролы имеют высокие содержания HCl (>0.1 моль%). Это связано с переходом HCl в пар при кипении раствора с высоким содержанием растворенной HCl_{aq} . Наличие близповерхностных гидротермальных резервуаров подтверждается геофизическими исследованиями.

Абсолютное большинство ультракислых $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) вод приурочено к вулканам зон субдукции, расположенным на континентальных окраинах и островных дугах. Максимальное количество их выходов выявлено в Японии и в России на Курильских островах. На п-ве Камчатка в настоящее время существует один активный вулкан (Малый Семьячик), кратер которого заполняет одно из наиболее глубоких кратерных озер мира с ультракислой минерализованной водой сульфатно-хлоридного состава. Источники и кратерные озера с ASC-типом вод встречаются в Индонезии, в Новой Зеландии, в Латинской Америке (Аргентина, Колумбия, Сальвадор, Коста-Рика, Мексика).

ГЛАВА 2. ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

Курильская островная гряда является одним из наиболее интересных объектов для вулканологических и гидрогеохимических исследований. Ее протяженность составляет около 2 % от глобальной длины зон субдукции. Здесь расположены 38 действующих вулканов, многие из которых, помимо фумарольных полей, вмещают мощные вулcano-гидротермальные системы, обладающие высоким расходом ультракислых ($\text{pH} < 3$) Cl-SO_4 или $\text{SO}_4\text{-Cl}$ вод.

До начала 2000-х годов были опубликованы работы по различным аспектам вулканологии и геотермии островов. Охарактеризованы некоторые крупные гидротермальные системы, расположенные на трех, наиболее доступных для посещения, островах: Парамушир, Кунашир и Итуруп. Наличие дополнительного финансирования в рамках грантов Российского научного фонда позволило провести ряд экспедиций на труднодоступные острова центральной части Курильской дуги с целью изучения термопроявлений активных вулканов, фумарольных газов и речного стока.

В главе приводится общая географическая (положение, климат, гидрография) и геологическая характеристика Курильских островов, а также состав вулканических пород по литературным данным. Представлены методы, задействованные в ходе диссертационного исследования. На основе результатов полевых работ автора, с привлечением опубликованных данных, детально описаны вулcano-гидротермальные системы с ASC-типом вод шести островов (Парамушир, Шиашкотан, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир), включая характеристику вулкан-хозяина, информацию об отдельных группах ультракислых термальных источников, их физико-химическим показателях.

2.1. Общая характеристика Курильских островов

2.1.1. Географическое положение, климат, гидрография

Географическое положение. Цепь Курильских островов протягивается более чем на 1 200 км от южной оконечности Камчатского полуострова до о. Хоккайдо (Рисунок 2.1). Острова формируют выпуклую на восток дугу, входящую в систему островных дуг Тихоокеанского пояса, расположенных в зоне перехода континент-океан. Курильские острова отделены от ложа Тихого океана глубоководным желобом, а от континента Евразия – впадиной внутреннего Охотского моря.

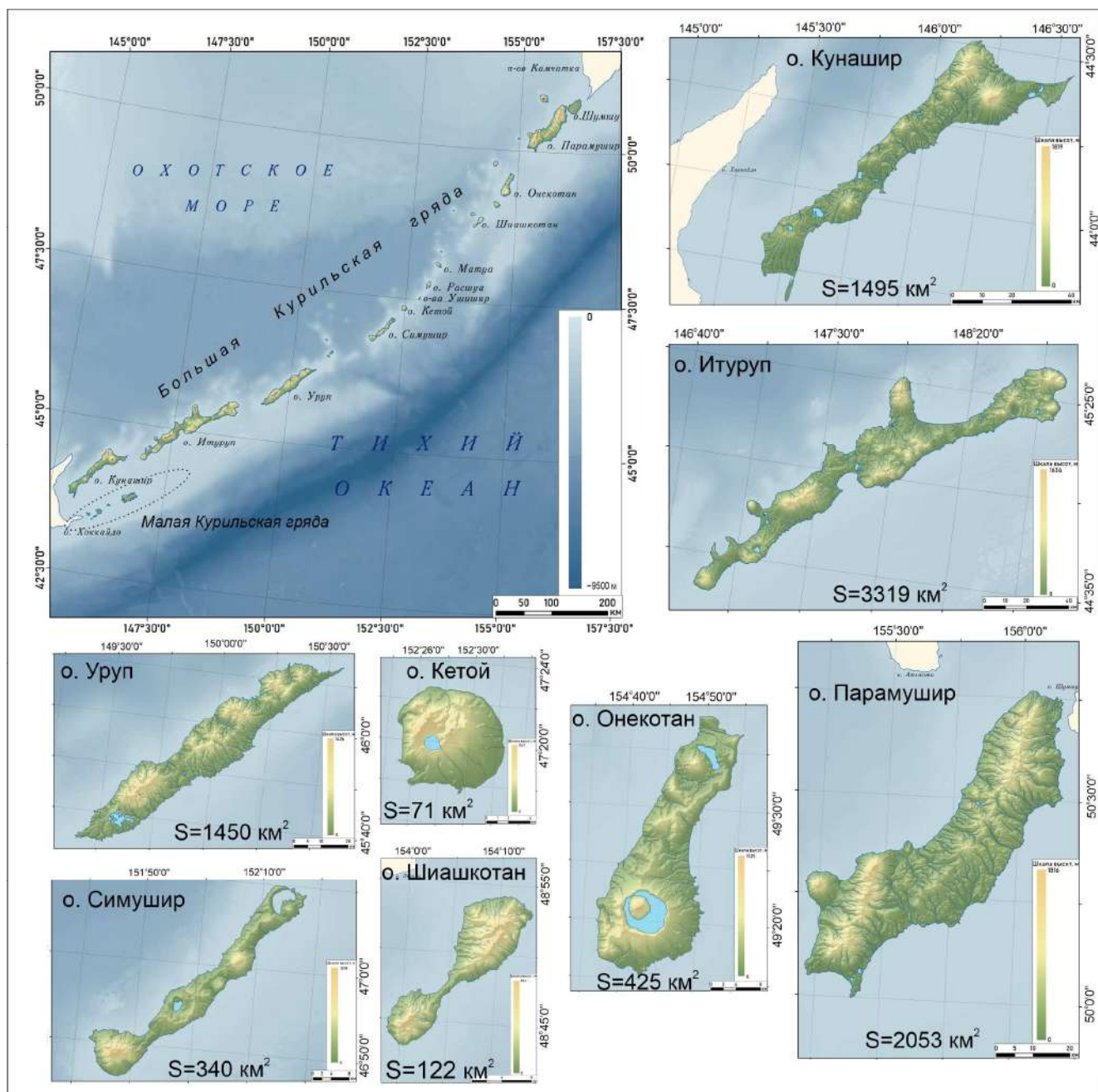


Рисунок 2.1. – Курильская островная дуга и ее наиболее крупные острова. Площадь островов дана по [Атлас Курильских островов, 2009]

Курильская дуга является двойной: цепь Малых Курильских островов совместно с подводным хребтом Витязь образуют внешнюю невулканическую дугу, а Большая Курильская гряда, включающая все крупные острова и ряд небольших, составляет внутреннюю вулканическую дугу. Наиболее крупными островами являются Итуруп (3319 км²), Парамушир (2053 км²), Кунашир (1495 км²), Уруп (1450 км²) (см. Рисунок 2.1). Сложены они все вулканогенными, вулканогенно-осадочными и интрузивными породами миоцен-четвертичного возраста [Мелекесцев, 1980]. Наиболее распространены четвертичные, включая современные, вулканогенные образования, фундаментом для которых служат неогеновые толщи. Незначительная роль принадлежит рыхлым отложениям – морским, аллювиальным,

делювиально-пролювиальным и др. Вулканические постройки крупных островов или сливаются своими основаниями, образуя вулканические хребты, вытянутые вдоль осевой линии, или разделены низменными перешейками с ярко выраженными морскими террасами. Малые острова представляют собой одиночные вулканы или вулканические комплексы, в разной степени эродированные.

Масштабы и характер четвертичного наземного вулканизма рассмотрены в ряде обобщающих работ [Горшков, 1967; Федорченко и др., 1989; Авдейко и др., 1992; Новейший..., 2005]. По оценкам, представленным в этих публикациях, в пределах Курильских островов насчитывается от 70 до 150 четвертичных наземных вулканов. По данным Камчатской группы реагирования на вулканические извержения (KVERT) Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН <http://www.kscnet.ru/ivs/kvert/volcano>) 38 вулканов являются активными. Часть из них характеризуется интенсивной сольфатарной и гидротермальной деятельностью. Это вулканы Эбеко (о. Парамушир), Синарка и Кунтоминтар (о. Шиадокотан), Палласа и Кетой (о. Кетой), Ушишир (о. Янкича), Берга (о. Уруп), Баранский (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир) и некоторые другие.

Климат. Согласно [Научно-прикладной справочник..., 1990], Курильские острова подвержены воздействию морского климата умеренных широт. Для них характерна продолжительная холодная ветреная зима, прохладное влажное лето и резкие смены погоды, обусловленные влиянием холодных вод Охотского моря и Курильского течения в Тихом океане. В течение года над островами проходит около ста циклонов, вызывающих усиление ветра и пасмурную погоду. В конце лета и осенью с Тихого океана приходят тайфуны (тропические циклоны), которые сопровождаются штормовыми ветрами (со скоростью до 40 м/с) и ливневыми дождями. Сезонное изменение температур происходит плавно, с невысокой амплитудой колебания. Средняя месячная температура воздуха самого холодного месяца (февраль) составляет $\sim -6.0^{\circ}\text{C}$, самого теплого месяца (август) – варьирует от $+10^{\circ}\text{C}$ (северные острова) до $+16^{\circ}\text{C}$ (южные острова) (Рисунок 2.2). Температура на поверхности почвы на Курильских островах колеблется почти в тех же пределах, что и температура воздуха. Для атмосферы над Курильскими островами характерна очень высокая влажность, до 87 %. В летний период она может достигать 95 %, а в отдельные дни – 100 %. Высокая влажность воздуха является причиной частых туманов, в среднем 160 дней в году.

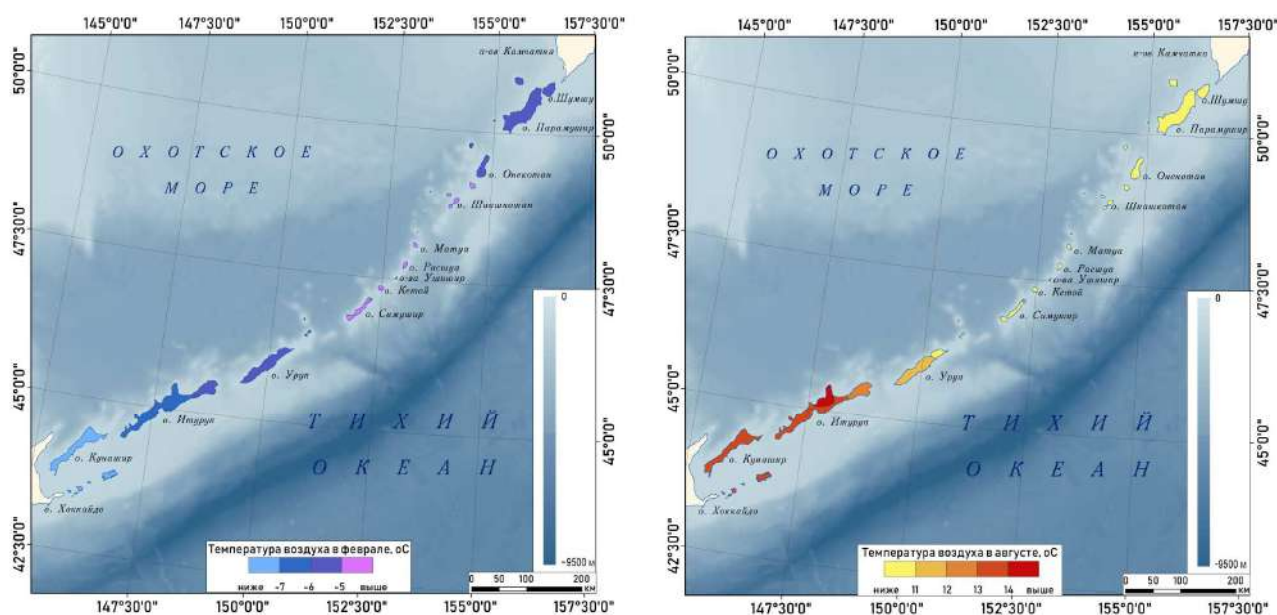


Рисунок 2.2. – Курильская островная дуга и температура воздуха на отдельных островах в феврале и в августе, по данным [Научно-прикладной справочник..., 1990]

Количество осадков составляет примерно 1100-1700 мм/год [Научно-прикладной справочник..., 1990] и распределяется по островам неравномерно, что связано с различными формами рельефа островов и местоположением метеостанций относительно преобладающих ветров. Кроме того, следует учитывать, что существующие метеостанции находятся на территории населенных пунктов в береговой зоне островов Кунашир, Итуруп и Парамушир, а данные о высотном распределении осадков отсутствуют. В работе [Калачева, 2008] была сделана попытка перерасчета количества осадков с учетом высотного распределения для северной части о. Парамушир. В основу были взяты поправочные коэффициенты, рассчитанные по графику зависимости изменения количества атмосферных осадков с высотой для Камбального хребта (южная часть п-ва Камчатка), представленному в работе [Вакин, 1968]. Такие расчеты носят ориентировочный характер, поскольку при отсутствии метеорологических станций (постов) на разных высотах невозможно учесть региональные климатические характеристики и особенности рельефа, влияющие на перераспределение твердых осадков по площади.

Как показали результаты опробования 2020-2022 гг. с привлечением опубликованных данных более раннего периода [Чудаев и др., 2008], дождевые воды, выпадающие в исследуемом регионе, характеризуются крайне низкой минерализацией (<20 мг/л) и повышенной кислотностью (рН = 5.2-5.9), но достаточно высокими значениями хлорид-ионов (4-5 мг/л) (Таблица 2.1).

Таблица 2.1. – Химический состав дождевых вод Курильских островов, мг/л

Место отбора, год отбора	pH	М	Макрокомпоненты							
			анионы			катионы				
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂
о. Парамушир, 2020	5.2	14.3	4.1	2.1	5.1	2.0	0.5	0.2	0.3	<1.0
о. Парамушир, 2021	4.8	16.5	4.5	1.2	7.0	2.2	0.6	0.6	0.3	<1.0
о. Итуруп, 2021	5.4	19.4	4.0	2.2	7.0	2.0	0.4	1.3	0.4	<1.0
о. Кунашир, 2020	5.9	17.0	4.1	2.8	6.7	1.5	0.4	0.7	0.8	<1.0
Курильские острова [Чудаев и др., 2008]	4.6-	—	0.6-	0.7-	0.5-	0.1-	0.02-	0.01-	0.01-	<1.0
	5.8		26.5	16.7	9.8	12.0	4.6	1.0	1.4	
Примечание: прочерк – нет данных, М - минерализация										

Гидрография. Большое количество осадков и высокая влажность воздуха, преимущественно горный рельеф и широкое развитие вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород, характеризующихся низкой проницаемостью, способствуют развитию густой речной сети. Согласно [Атлас Курильских остров, 2009], на Курильских островах насчитывается около 4 000 водотоков, впадающих в Охотское море и Тихий океан. Основными водоразделами служат вулканические хребты и отдельно стоящие вулканические постройки, определяющие ориентировку долин рек в основном в широтном направлении.

По характеру течения реки разделяются на горные, равнинные и смешанные. Для горных рек характерно малое количество притоков, каньонообразные долины с крутым падением русла, множеством водопадов и порогов. Наиболее крупные водопады встречаются на тектонических уступах и береговых террасах, в результате чего часть рек имеют «висячие» устья, когда вода обрушивается с большой высоты (до 100 м) на берег или непосредственно в морскую воду. Реки смешанного характера в верхнем и среднем течении имеют крутой профиль и бурный поток, тогда как в нижнем течении при сохраняющейся высокой скорости течения отличаются наличием широких аллювиальных долин, представляющих собой значительные по объему материала конусы выноса. Равнинные реки зарождаются преимущественно в отрогах невысоких хребтов, имеют пологий продольный профиль и относительно спокойное течение, в нижней части часто характеризуются заболоченными торфянистыми поймами. При невысокой скорости течения, они отличаются более широким руслом и глубиной. Во время приливов морская вода

проникает в такие реки на расстояние до 1.5 км от берега (например: р. Тухарка, р. Шелеховка на о. Парамушир).

В кратерах вулканов и на выположенных участках находятся многочисленные озера. Самые крупные озера заполняют кальдеры активных и древних вулканов: Кольцевое (о. Онекотан), Бирюзовое (о. Симушир), Горячее (о. Кунашир), Малахитовое (о. Кетой) (см. Рисунок 2.1).

2.1.2. Геолого-структурное строение и состав вулканических пород

Островодужный вулканизм в исследуемом районе начался в раннем миоцене и продолжается до настоящего времени. За этот период на островах Большой Курильской дуги накопились отложения общей мощностью до 7 000 м [Федорченко и др., 1989, Новейший..., 2005]. В структурном плане в пределах Большой Курильской островной гряды выделяются следующие комплексы вулканогенных, вулканогенно-осадочных и вулканомиктовых пород миоцен-голоценового возраста [Геолого-геофизический атлас..., 1987]:

✓ Зеленотуфовый комплекс – нижне-среднемиоценовые вулканогенно-осадочные породы парамуширской и курильской серии; многофазные интрузивные тела пестрого состава (габбро, диориты, плагиограниты). Видимая мощность комплекса составляет от 1300 м до 4000 м. Он вскрывается практически на всех крупных островах гряды и сложен преимущественно вулканическими брекчиями от основного до кислого состава с прослоями туфов, вулканических песчаников и конгломератов. Широко распространены интенсивно пропилитизированные лавы базальтов, андезитов и дацитов. Основными новообразованными минералами являются альбит, хлорит, эпидот, кальцит и цеолит. Количество туфов и песчаников возрастает в верхних частях разреза. Отложения накапливались в разных палеогеографических обстановках: от преимущественно подводных на начальных этапах до субаэральных и наземных на заключительных стадиях.

На северных и южных островах на зеленотуфовых отложениях с угловым несогласием развит вулканогенно-кремнисто-диатомитовый (пемзовый) комплекс позднемиоцен-плиоценового возраста, общая мощность которого, по разным оценкам, составляет от 1500 до 3000 м. В нижней части он представлен чередующимися аргиллитами, алевролитами, туфопесчаниками и туфами. Верхняя часть сложена перемежающимися с алевролитами и диатомитами грубообломочными вулканогенно-осадочными, вулканическими и вулканомиктовыми породами с обильным пемзовым материалом. Формирование комплекса происходило в условиях прибрежного мелководья и островной суши за счет продуктов кислого эксплозивного вулканизма.

✓ Базальтоидный комплекс позднемиоценового возраста мощностью до 1000 м известен на всех крупных островах и на большинстве малых. В его составе преобладают разнообломочные вулканогенные породы, содержащие потоки базальтовых и андезибазальтовых шаровых лав. Его формирование также происходило в условиях мелководных морских акваторий, но вершины многих вулканов с действующими кратерами поднимались выше уровня моря.

✓ Андезитовый комплекс пирокластических и лавовых продуктов четвертичной эффузивно-эксплозивной вулканической деятельности встречается на всех островах. Ими сложены многочисленные постройки с разным строением, составом и морфологией. В составе пород преобладают андезиты и андезибазальты. Четвертичные образования подразделяются на три стратиграфических комплекса:

- 1) доледниковый, (ранне-среднеплейстоценовый возраст) – является преобладающим и распространен на всех островах;
- 2) межледниковый (позднеплейстоценовый возраст) – имеет подчиненное значение на островах;
- 3) послеледниковый (голоценовый возраст) – представлен на отдельных действующих или потенциально действующих вулканах.

Состав вулканических пород Курильских островов изменяется от базальтов до риолитов. На TAS-диаграмму (кремнезем-сумма щелочей) (Рисунок 2.3) для магматических пород нанесены литературные данные из [Федорченко и др., 1989; Авдейко и др., 1992; Мартынов и др., 2010] о петрохимии островов, на которых встречаются ультракислые воды, рассматриваемые в диссертации.

В распределении данных отчетливо наблюдается региональная зависимость, выражающаяся в повышении щелочности и уменьшении доли кислых пород в общем объеме. С юга на север происходит уменьшение дацитов с практически полным отсутствием риолитов среди продуктов четвертичного вулканизма на о. Парамушир (по сравнению с островами Итуруп и Кунашир). При этом средневзвешенное содержание SiO_2 в лавах дуги составляет 57.25 %, что близко к границе андезибазальтов и андезитов [Федорченко и др., 1989]. В Таблице 2.2 представлен средний химический состав (%) четвертичных эффузивов, который использован в диссертации при построении отдельных генетических геохимических диаграмм и графиков.

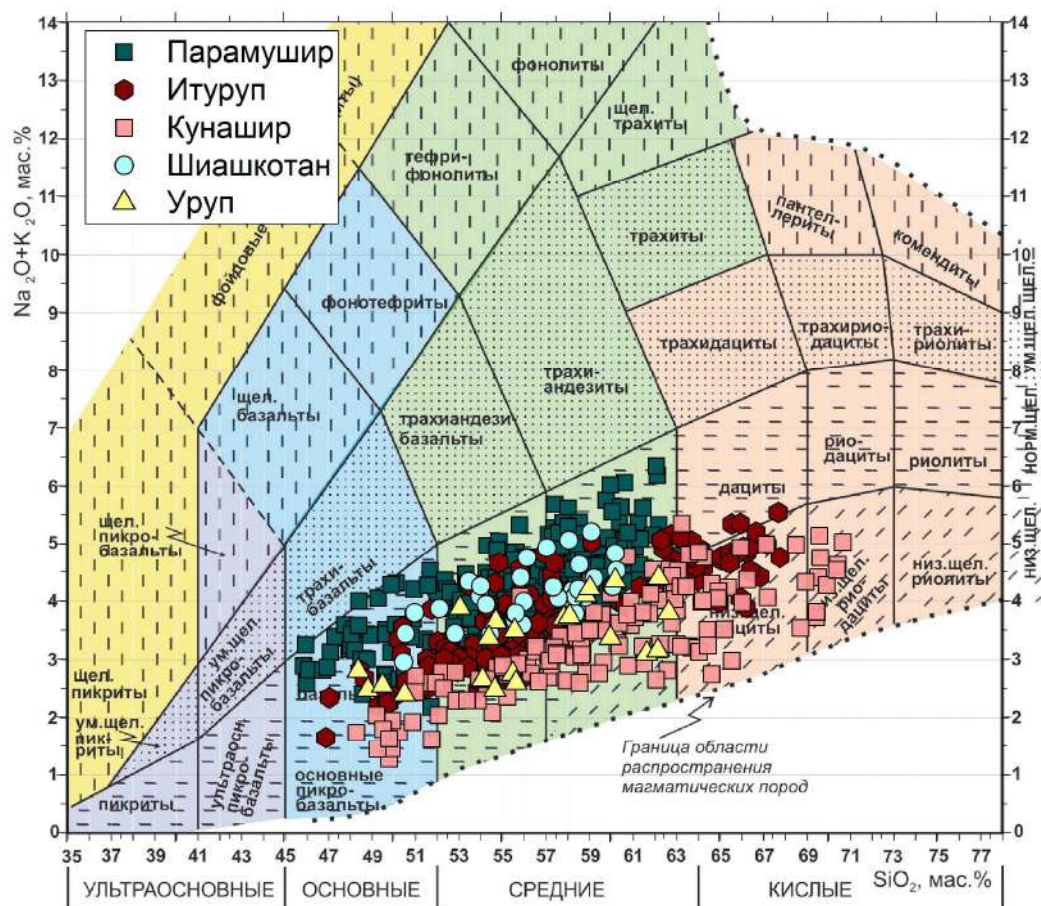


Рисунок 2.3. – Состав пород Курильских островов. Данные для построения диаграммы из [Федорченко и др., 1989; Авдейко и др., 1992; Мартынов и др., 2010], основа с разделением на породы из [Наумов и др., 2017]

Таблица 2.2. – Средний химический состав (%) лав наземных четвертичных вулканов по группам пород [Федорченко и др., 1989]

Окислы	Базальты	Андезитобазальты	Андезиты	Дацииты	Ридолиты
SiO ₂	51.56	54.93	59.63	65.20	71.37
TiO ₂	0.69	0.73	0.67	0.55	0.67
Al ₂ O ₃	18.6	18.38	17.01	15.98	14.52
Fe ₂ O ₃	3.78	3.7	3.17	2.93	1.89
FeO	7.22	5.51	4.71	3.60	2.10
MnO	0.17	0.17	0.16	0.15	0.12
MgO	5.01	3.90	3.12	1.91	0.96
CaO	10.46	8.66	6.91	5.26	3.38
Na ₂ O	2.21	3.07	3.42	3.65	4.06
K ₂ O	0.30	0.95	1.20	0.77	0.93

Как показано в работе [Федорченко и др., 1989], все группы вулканических пород характеризуются однообразным набором породообразующих минералов. Базальты и андезибазальты имеют преимущественно темный, почти до черного, окрас с крупными вкрапленниками основного плагиоклаза (анортит или биотит), присутствует магнезиальный оливин и диопсид, иногда гиперстен (до 1-2 %). Основная масса хорошо раскристаллизована, имеет микроклеритовую структуру, сложена основным плагиоклазом (лабрадор) и моноклинным пироксеном (авгит, пижонит). Андезиты, преобладающие порфировые породы как Курильских островов, так и всего Тихоокеанского огненного кольца, характеризуются двупироксеновым парагенезисом (плагиоклаз-авгит-гиперстен-магнетит) слагающих их минералов. В подчиненном значении присутствуют пироксены и рудный минерал, встречаются единичные зерна оливина, кварца и роговой обманки. Основная масса состоит из вулканического стекла с микролитами плагиоклаза (андезин-лабрадор), пироксена и рудной «сыпи». В пустотах отмечается диоксид кремния (тридимит, кристобалит или кварц).

Кислые породы (дациты и риолиты) менее распространены в пределах Курильской островной дуги (см. Рисунок 2.3) и представлены лейкократовыми образованиями, во вкрапленниках которых присутствует средний плагиоклаз и кварц (кристобалит, тридимит). Темноцветная часть представлена пироксенами (авгит и гиперстен), а в основной массе главную роль играет ультракислое (до 75 % SiO_2) вулканическое стекло. Количество рудного компонента достигает 3-4 %.

2.1.3. Основные типы термальных вод и история их изучения

Большая часть активных вулканов Курильских островов характеризуется интенсивной сольфатарной и гидротермальной деятельностью. Практически на каждом крупном острове находятся термальные источники, разнообразные по химическому составу и физико-химическим показателям. Вопросами классификации термальных вод в областях современного вулканизма с привлечением данных о Курильских островах занимались многие исследователи [Набоко, 1959; Иванов, 1960; Басков, Суриков, 1975; Кононов, 1983, Чудаев, 2003, Бортникова и др., 2013 и др.]. Для выделения отдельных типов вод использовались данные о химическом и газовом составе, условиях разгрузки, приуроченности к разрывным нарушениям и т.д.

В целом, обобщая все известные классификации и результаты собственных исследований, основную часть термальных вод, разгружающихся на склонах и у подножия вулканических построек, можно разделить на три большие группы, в рамках которых выделяются отдельные гидрохимические типы вод, образовавшиеся в локальных геологических и гидрогеологических условиях [Калачева, Таран, 2019, Калачева и др., 2019].

1. *Первая группа* – ультракислые ($\text{pH} < 3$) и кислые ($3 < \text{pH} < 6$) сульфатные воды с температурами до 100°C и очень низким содержанием Cl^- . Формируются за счет поглощения низкотемпературных вулканических паров, в газовой фазе которых преобладает CO_2 и H_2S , поверхностными или грунтовыми водами непосредственно на термальных полях. В отечественной литературе подобные воды называются "фумарольные термы поверхностного формирования" [Иванов, 1960] или "гидросольфатары" [Набоко, 1959]. В зарубежной литературе принят термин "steam-heated" – нагретые паром воды. Разгрузка представлена, в основном, водными или водно-грязевыми котлами, бессточными или мало дебитными. Воды с низким pH выщелачивают из вмещающей породы породообразующие и микроэлементы в соотношении, близком к таковому в породе (изохимическое растворение), при этом в кипящих лужах с прозрачной водой общее количество растворенных солей меньше, чем в водно-грязевых котлах. Средняя минерализация составляет 2-5 г/л. Основным катионом является Ca^{2+} , постоянно присутствуют $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и Al^{3+} . Этот тип вод присутствует практически на всех островах, для которых характерно наличие сольфатарных полей в кратерах и на склонах вулканов. Следует отметить, что при определенных гидрогеологических и морфоструктурных условиях, в зависимости от пути и скорости фильтрации метеорных вод и глубины конденсации пара, в пределах одного поля могут формироваться не только кислые сульфатные, но и другие типы вод. Так, в эрозионном кратере вулкана Кетой на одноименном острове обнаружены [Калачева и др., 2018] кипящие источники, воды которых относятся к слабощелочному (pH до 7.6) Na-Ca-SO_4 -типу с невысокой минерализацией (до 1.5 г/л).

2. *Вторая группа* – ультракислые ($\text{pH} < 3$) хлоридно-сульфатные (сульфатно-хлоридные) воды (предмет настоящей диссертации).

3. *Третью группу* термальных вод объединяет близейтральный pH (6.2-8) и хлоридный натриевый состав. Минерализация колеблется от 3-4 до 8-10 г/л, а температура – от 30 до 100°C . Условия формирования и разгрузки для этих вод разные. Преимущественно это воды, образующиеся в неогеновом фундаменте, характерном для большинства крупных островов. Разгрузка осуществляется в основном на линии местного базиса дренирования (побережья Тихого океана и Охотского моря. В эту группу попадают все береговые источники о. Шиашкотан, о. Расшуа и о. Кунашир. К Na-Cl типу относятся и глубинные воды, вскрытые скважинами на островах Парамушир, Итуруп и Кунашир. Максимальное разнообразие подобных вод встречено в центральной части о. Итуруп [Калачева и др., 2022а и ссылки в этой работе].

Термальные воды, разгружающиеся в кратере вулкана Ушишир (о. Яникича), не входят ни в одну группу. Для них характерна самая высокая минерализация (до 26 г/л) при температуре на выходе, близкой к кипению ($95-97^\circ\text{C}$), а также кислый $\text{pH} \sim 4$. Кипящие источники, горячие котлы, фумаролы и неглубокие подводные выходы в бухте вулкана являются проявлениями

гидротермальной системы, кипящий раствор которой по химическому и изотопному составу в целом аналогичен флюидам гидротермальных систем морского дна в различных тектонических условиях [Taran, Kalacheva, 2017, 2023]. Основными особенностями ушиширских флюидов являются: 1) необычный изотопный состав воды, близкий к нулю δD и значительный изотопный сдвиг кислорода (от 6 до 9 ‰);

2) высокое отношение в газовой фазе $^3\text{He}/^4\text{He} = 7.3\text{Ra}$;

3) высокая концентрация бора (~70 мг/л).

В силу своей труднодоступности, наиболее изученными в гидрогеохимическом плане на настоящее время являются только острова, с которыми осуществляется регулярное транспортное сообщение: о. Парамушир, Итуруп, Кунашир. На остальных островах изучение геохимии, условий разгрузки и формирования термальных вод носит эпизодический характер. Тематические статьи, посвященные отдельным группам источников, которые рассматриваются в диссертации, упоминаются при соответствующем описании. Здесь остановимся только на отдельных циклах работ, завершенных крупными монографиями, сериями статей.

Первые наиболее полные данные о гидротермах Курильских островов были обобщены В.В. Ивановым и представлены в каталоге и пояснительной записке к «Карте минеральных лечебных вод СССР» в разделе «Камчатка и Курильские острова» (1974). Кроме того, был выпущен ряд статей этого автора, в которых рассмотрены особенности формирования термальных вод в районах активного вулканизма на примере Камчатки и Курильских островов. Отводя основную роль в их питании вадозным (инфильтрационным и седиментационным) водам, В.В. Иванов [Иванов, 1957, 1960, 1961, 1965] предложил гидрохимическую классификацию, которая до сих пор широко используется авторами, изучающими термальные воды Камчатки и Курильских островов.

Гидрогеохимические исследования островов Парамушир и Кунашир в начале 1960-х гг. проводил С.С. Сидоров [Воронова, Сидоров, 1966; Сидоров, 1962, 1966а, 1966б, 1966в]. Полученные данные легли в основу его диссертации [Сидоров, 1965], в которой, помимо особенностей формирования ионно-солевого состава термальных вод, рассмотрена геологическая деятельность термальных вод на примере процессов алунитизации пород, выноса и отложения железа и алюминия, накопления вулканической серы. Автором обоснована генетическая связь различных типов термальных вод областей современного вулканизма, доказана возможность прогнозирования вулканических извержений по увеличению содержаний SO_2 и HCl в фумарольных газах и Cl^- в термальных водах.

Перенос некоторых рудных компонентов (Al, Fe и Mn) поверхностными термальными водотоками в бассейны седиментации рассмотрен в работах К.К. Зеленова [Зеленов и др., 1965, Зеленов, 1972]. В ходе исследований им были изучены водотоки, дренирующие термальные поля

на действующих вулканах Эбеко (о. Парамушир), Заварицкого (о. Симушир), Богдан Хмельницкий (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир), а также в ряде других мест на Курильских островах. Автором показано, что одним из основных (наряду с вулканическими извержениями) поставщиком рудообразующих компонентов к базису дренирования (морская акватория) являются кислые термальные воды, разрушающие силикатные породы и выносящие за пределы вулканической области растворенные металлы. Количество вынесенных продуктов определяется объемами возникающих гидротермально измененных пород. Тема миграции металлов с активных вулканов в бассейн седиментации на примере вулкана Эбеко (о. Парамушир) была продолжена в работах [Никитина, 1978; Фазлуллин, 1999].

Термальным водам Курильских островов также уделялось большое внимание во время специализированных морских экспедиций 1960-х – 1970-х годов. Результаты исследований начала 1960-х гг. легли в основу монографии «Гидротермы Курильских островов» [Мархинин, Стратула, 1977]. В работе описывается местоположение всех известных на то время термальных источников в указанном районе. Приводятся результаты химических анализов отдельных водных проб, отражающие их общий химический состав. Некая общая структура гидрохимического описания островов отсутствует, информация дается с разной степенью детальности. Наиболее полно представлена информация о источниках северной части о. Парамушир (привершинная часть вулкана Эбеко и его северо-западный склон (долина р. Юрьева)), термальных полях вулканов Синарка и Кунтоминтар, а также о береговых источниках о. Шиадокотан, источниках кальдеры Заварицкого (о. Симушир), мыса Ключевой (о. Уруп), различных термопроявлениях о. Итуруп и Кунашир. В монографии кратко рассмотрены геохимические особенности термальных вод Курильских островов, включая предпосылки их образования и разгрузки, факторы, влияющие на формирование химического состава и дальнейшего его преобразования. Затрагиваются вопросы микробиологии, связанные с особенностью существования микроорганизмов в экстремальных условиях, их ролью в осаждении серы в термальных источниках. По данным режимных наблюдений за параметрами ряда источников Горячий пляж (о. Кунашир) определяется гидрохимическая зависимость от сейсмической активности. Авторами выполнены первые оценки выноса химических компонентов из магматического очага и вмещающих пород. Показано, что фумарольными газами вулканов Центральных Курильских островов в атмосферу ежегодно выносятся (в тоннах) H_2S (3 тыс.), HCl (5 тыс.), SO_2 (10 тыс.), CO_2 (1 млн.). Количество минеральных веществ, выносимых термальными водами этого района в растворенном виде, составляет более 25 тонн/сутки.

В 1970-1971 гг. Институтом вулканологии АН СССР проведены две морские экспедиции, во время которых в короткий срок было изучено большинство известных термальных источников и других вулканических термопроявлений Курильских островов. К сожалению, большая часть

уникального материала, полученного в ходе этих экспедиций, осталась только в Отчете Института вулканологии АН СССР по теме: «Геотермия и режим подземной гидросферы вулканических районов Курило-Камчатской области» [Барабанов, 1976ф]. Помимо каталога обследованных термопроявлений каждого острова, включающего их описание и химический состав, в отчете впервые выделены основные гидротермальные системы Курильских островов, приводятся данные об их тепловой мощности.

В коллективной монографии [Бортникова и др., 2013], на основе обобщения результатов комплексных исследований разных лет на о. Парамушир (вулкан Эбеко), о. Итуруп (вулкан Баранского) и о. Кунашир (вулкан Головнина), а также в районе южной части п-ва Камчатка (вулкан Мутновский) включая данные гидрохимического опробования термальных источников, представлена концептуальная схема, объясняющая происхождение вещества, поступающего на поверхность с гидротермальными флюидами, приведены численные генетические модели тепломассопереноса, количественно описывающие транспорт магматического флюида и процессы его трансформации при движении к дневной поверхности. Материалы данной монографии легли в основу докторской диссертации Е.П. Шевко «Физико-химическая модель формирования активных газогидротерм Камчатки и Курильских островов» [Шевко, 2018].

Детальное географическое описание большинства известных источников о. Итуруп и Кунашир приведено в книге «Термальные источники Южных Курильских островов» [Жарков, 2014].

Кроме того, в разные годы опубликовано большое количество тематических статей, посвященных изучению вулканической и гидротермальной деятельности на отдельных островах. Краткий обзор этих работ выполнен при описании каждой из вулкано-гидротермальных систем в данной диссертации.

С начала 2000-х в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН сотрудниками лаборатории постмагматических процессов и лаборатории геотермии проведен ряд комплексных экспедиций, одной из целей которых было изучение и систематизация термальных вод Курильских островов. Гидрогеохимические и гидрологические работы выполнялись преимущественно под руководством и непосредственным участии автора. На результатах работ 2001-2003 гг., выполненных на о. Парамушир, базировалась кандидатская диссертация автора «Геохимические особенности подземных вод в области активного вулканизма (на примере хр. Вернадского, о. Парамушир, Курилы)» [Калачева, 2004]. Данные, полученные в ходе экспедиций 2005-2024 гг. являются основой этой диссертационной работы.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Экспедиционные работы

В период с 2001 г. по 2010 г. в ИВиС ДВО РАН был реализован ряд полевых выездов на о. Парамушир, в пяти из которых диссертант принимала активное участие. Начиная с 2011 г. и по настоящее время (2024 г.) уже под руководством и при непосредственном участии автора были организованы и выполнены 15 различных по масштабу, срокам проведения и финансовым/трудовым затратам экспедиций на Курильские острова: Парамушир, Онекотан, Шиашкотан, Райкоке, Янкича, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир. С островами Парамушир, Итуруп и Кунашир существует регулярное транспортное сообщение, исследования на других (Парамушир, Шиашкотан, Кетой, Уруп) проводились с использованием арендованных морских судов (Рисунок 2.4).



Рисунок 2.4. – Транспорт, используемый для морских экспедиций на Курильские острова. Судно «Афина» у берегов о. Кетой (а) и высадка участников экспедиции на берег острова (б). Катер «Ашура» у берегов о. Шиашкотан (в). Возвращение участников экспедиции с о. Парамушир на катер (г). Маломерное судно «Ларга» (д).
Автор фото – Т. Котенко (а, б), Д. Мельников (г)

Наиболее масштабная экспедиция состоялась в июле-августе 2016 г. при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-17-20011 «Геохимия и баланс летучих в зонах субдукции на примере Курильской островной дуги» (2015-2017 гг.) [Таран, Калачева, 2016]. Целью экспедиции стала оценка общего (фумарольный + гидротермальный) расхода

магматических летучих компонентов на северных и центральных Курильских островах. Основные задачи включали: а) опробование фумарол и измерение их расходов на вулканах Пик Палласа (о. Кетой), Ушишир (о. Янкича), Синарка и Кунтоминтар (о. Шиашкотан), Эбеко (о. Парамушир); б) опробование термальных вод, разгружающихся на склонах активных вулканов; в) проведение гидрологических работ на реках, дренирующих сольфатарные поля и горячие источники. Дополнительно производился отбор каменного материала для петрологических исследований.

В состав полевого отряда входили семь сотрудников Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН и трое участников из других научно-исследовательских институтов (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН). Автор диссертации возглавляла гидрогеохимическую группу исследователей. Экспедиция проводилась на арендованном экспедиционном судне «Афина», принадлежащем туристической компании «Восток-тур» (см. Рисунок 2.4), которое вмещает до 20 пассажиров. Судно оборудовано современной системой навигации, на борту есть доступ к спутниковому интернету. Другие морские экспедиции проходили с использованием катеров, вмещающих до 8 пассажиров: «Ашура» (2017, 2020 и 2022 гг.) и «Ларга» (2017 г.). Экспедиции 2020 и 2022 гг. выполнялись при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-17-00016 «Роль термальных вод в выносе магматических летучих и химической эрозии вулканических островов (на примере Курильской островной дуги)», руководителем которого была автор данной диссертационной работы. Частично эти события освещены в [Калачева, 2020, 2022].

Работы на термальных источниках Курильских островов сопровождалось прямым опробованием, тогда как отбор проб из некоторых озер, включая оз. Горячее в период активизации вулкана Эбеко (о. Парамушир), к которым очень сложно или опасно спускаться, выполнялся с помощью квадрокоптера DJI PHANTOM 4 PRO, к которому на тонком шнуре был прикреплен пробоотборник объемом 150 мл (Рисунок 2.5). Подобный метод успешно используется при опробовании ультракислых кратерных озер и достаточно детально описан на примере оз. Югама (вулкан Кусатсу-Сиране, Япония) в работе [Terada et al., 2018].

В местах отбора проб проводилось измерение pH, температуры и минерализации воды с помощью портативных анализаторов (Рисунок 2.6). Пробы на макрокомпонентный анализ отбирались в пластиковые бутылки объемом 0.5 л, для определения микроэлементов пробы фильтровались в пробирки объемом 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.



Рисунок 2.5. – Отбор водных проб из озера в Среднем кратере вулкана Эбеко с этапами опробования. Авторы фото (г-д) – Т. Котенко



Рисунок 2.6. – Виды полевых работ: определение физико-химических показателей воды (а); фильтрование водной пробы (б); отбор водных проб с фильтрованием через шприц (в); измерение скорости водного потока (г). Автор фото – Т. Котенко

Измерение скорости речного потока осуществлялось гидрометрическими вертушками различных производителей. Для более крупных рек (расход более $0.5 \text{ м}^3/\text{с}$) использовался измеритель скорости потока ИСП-1М с регистратором, (вертушка гидрометрическая) предназначенный для измерения средней скорости водного потока в открытых природных и искусственных руслах. Для более мелких рек и ручьев – гидрометрическая микровертушка ГМЦМ-1М (измеритель скорости течения воды), предназначенная для измерения осредненной за время наблюдения скорости течения водного потока в точках сечения естественных и искусственных водотоков, а также расходомер Global Water FP311.

Для определения водного сечения проводились промеры глубины через равномерный шаг (0.5 или 1 м) в зависимости от ширины русла. Измерения и расчеты выполнялись в соответствии с «Методическими указаниями государственной системы обеспечения единства измерений расходов воды на реках и каналах. Методика выполнения измерений методом скорость-площадь» (МИ 1759-87 ГСИ) после выбора подходящего гидроствора в устьевой части реки, выше зоны влияния морских приливных волн. Этот метод имеет погрешность $\pm 15 \%$ в зависимости от конкретных условий.

2.2.2. Аналитические работы

Выполнение химических анализов водных проб 2001-2015 гг., включая определение концентраций катионов и анионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , $\text{F}_{\text{общ.}}$, F^- , Cl^- , SO_4^{2-} и содержания SiO_2) осуществлялось в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН стандартными методиками. Определение концентраций основных катионов и анионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) в водных пробах 2016-2022 гг. выполнялось в Лаборатории постмагматических процессов ИВиС ДВО РАН, на ионном хроматографе Metrohm 883 (аналитик – Е. Волошина). Содержание SiO_2 , В и Al определялось фотоколориметрическим методом, Fe – методом атомной абсорбции (аналитик – Д. Эрдниева).

Определение микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) выполнялись в Институте геологии рудных месторождений (ИГЕМ) РАН (г. Москва) (водные пробы 2015-2017 гг.), в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа Дальневосточного геологического института (ДВГИ) ДВО РАН, (г. Владивосток) (пробы 2018-2022 гг.) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700 x (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта In при конечной концентрации в растворе 1.0 мкг/л . Серию градуировочных растворов готовили из многоэлементных стандартных растворов определяемых ионов Multi-element Calibration Standard 1 (№ 8500-6944): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; Multi-element Calibration

Standard 2A (№ 8500-6940): Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Th, U, Multi-element Calibration Standard 3 (№ 8500-6948): Hf и Multi-element Calibration Standard 4 (№ 8500-6942): Mo, Nb, Ta, W, Zr (Agilent Technologies, США) весовым методом. Концентрации определяемых компонентов в калибровочных растворах находились в интервале от 0.01 до 1000 мкг/дм³. При выполнении методической работы по выбору условий анализа проб вод и для контроля качества результатов при определении элементного состава проб были использованы стандартные образцы состава вод SCREE1 («United States Geological Survey»), CRM-TMDW-A (High-Purity Standards, США), ICP-SSWS-M-100 (High-Purity Standards, США).

Изотопный состав проб воды ($\delta^{18}\text{O}$ и δD), отобранных в 2015-2017 гг. проанализирован в ИВиС ДВО РАН в Лаборатории тепломассопереноса на приборе LosGatos (аналитик П. Воронин). Погрешность определения микроэлементов составляет $\pm 5\%$, изотопного состава $\pm 0.2\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\pm 1\text{‰}$ для δD (относительно стандарта V-SMOW). Изотопный состав воды ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) проб, отобранных в 2019-2022 гг. определялся в Лаборатории стабильных изотопов Приморского центра локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН, (г. Владивосток). Анализы выполнены на масс-спектрометре MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany). Подготовка проб воды для изотопного анализа проведена по стандартной методике высокотемпературного пиролиза воды на углероде. Для выполнения анализов было использовано следующее оборудование: высокотемпературный пиролизатор TC/EA (ThermoQuest, Bremen, Germany), соединенный с изотопным масс-спектрометром модель MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany) через интерфейс ConFlo-IV (ThermoQuest, Bremen, Germany). Пиролизатор TC/EA использован для получения CO и H₂ в результате реакции воды с углеродом при температуре 1450°C в восстановительных условиях и последующего хроматографического разделения продуктов пиролиза. Ввод образцов воды (0.5 мкл) в реактор пиролизатора производился в автоматическом режиме с использованием автосемплера Combi PAL.

Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали изотопные стандарты, распространяемые Международным агентством по атомной энергии (Вена):

VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) $\delta^{18}\text{O} = (0.0)\text{‰}$; $\delta\text{D} = (0.0)\text{‰}$

SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) $\delta^{18}\text{O} = (-55.50)\text{‰}$; $\delta\text{D} = (-427.5)\text{‰}$

GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation) $\delta^{18}\text{O} = (-24.76)\text{‰}$; $\delta\text{D} = (-189.5)\text{‰}$.

Результаты анализов δD и $\delta^{18}\text{O}$ приведены относительно международного стандарта VSMOW. Воспроизводимость результатов при анализе данной серии образцов контролировали повторными измерениями лабораторного стандарта. Погрешность составила в среднем $\pm 0.1\text{‰}$ и $\pm 0.8\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и δD , соответственно.

2.2.3. Геохимическая интерпретация данных

Для изучения условий формирования химического состава в ультракислых вулканических водах сульфатно-хлоридного состава использованы следующие типы диаграмм:

- 1) диаграммы изотопного состава воды ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$, $\delta\text{D}/\text{Cl}$);
- 2) тройные диаграммы относительного молярного состава основных катионов (Na, K, Ca, Mg, Al и Fe), анионов (Cl, SO_4 , F), редких щелочных (Li/Rb/Cs) и щелочноземельных элементов (Ca/Sr/Ba);
- 3) диаграмма соотношения количества элементов, содержащихся в воде по отношению к вмещающей породе (для породообразующих элементов);
- 4) диаграмма коэффициента переноса элементов для породообразующих и микроэлементов (ETR (*Element Transfer Ratios*)) [Pasternack, Varekamp, 1994];
- 5) нормированные профили распределения редкоземельных элементов.

Диаграммы соотношений элементов вода/порода или в англоязычной литературе изозольный график (*the isosol plot*) [Taran et al., 2008; Varekamp, 2015; Inguaggiato et al., 2020б; Rappaterra et al., 2023] используется для изучения процессов, влияющих на изменения содержания преимущественно породообразующих элементов в ультракислых и кислых водах. Такой график позволяет сравнить химический состав раствора с химическим составом вмещающей породы и идентифицировать основные процессы взаимодействия воды и породы, которые могут быть ответственны за химический состав флюида. Используя графический способ отображения полученных данных, на основе распределения точек, отражающих поэлементно состав воды в отношении к составу породы, можно оценить степень конгруэнтности и количество растворенной породы для каждой пробы.

Альтернативным подходом к нормализации горных пород по отношению к водному раствору является использование коэффициентов переноса элементов (ETR), впервые использованные в работе для кратерных озер вулкана Келимуту (о. Flores, Индонезия) [Pasternack, Varekamp, 1994]. Подход ETR использует коэффициент нормализации, полученный путем деления концентрации «легкорастворяемого элемента» (преимущественно несовместимого элемента, который не образует вторичных минералов в определенных условиях) во флюидах на концентрацию этого элемента во вмещающей породе. При изучении ультракислых вулканических вод в качестве нормирующего элемента используется магний из-за его консервативного поведения в кислых флюидах [Taran et al., 2008; Colvin et al., 2013; Varekamp, 2015].

Следовательно, коэффициенты переноса определяются как:

$$\text{ETR} = (X_{\text{p-p}}/\text{Mg}_{\text{p-p}}) / (X_{\text{п}}/\text{Mg}_{\text{п}}), \text{ где}$$

X_{p-p} и X_p – концентрации элемента X в растворе и породе, соответственно,

Mg_{p-p} и Mg_p – концентрации магния в растворе и в породе.

Коэффициент переноса породообразующего элемента (ETR), равный или близкий к единице, указывает на его конгруэнтное растворение, $ETR > 1$ – на преимущественное выщелачивание и/или растворение ранее осажденных минеральных фаз, $ETR < 1$ – на осаждение минералов в системе во время растворения породы или неполное выщелачивание этого элемента.

Для графического отображения геохимических данных и интерпретации результатов использован программный пакет OriginPro 2024. Рисунки подготовлены с помощью программного пакета CorelDraw21.

2.2.4. Создание базы данных

В результате многолетних экспедиционных работ, выполняемых на Курильских островах, как по темам научно-исследовательских работ ИВиС ДВО РАН, так и в рамках грантов РНФ и РФФИ, автором получен большой объем данных о химическом и изотопном составе термальных вод и фумарольных газов, представлены оценки гидротермального выноса магматических летучих, химической эрозии вулканических построек. Часть этих данных опубликована в многочисленных публикациях в российских и международных изданиях [Калачева и др., 2014, 2017, 2018, 2021, 2022а-г, 2023; Kalacheva et al., 2015, 2016, 2017; Taran, Kalacheva, 2019, 2020, 2023 и др.]. Следует отметить, что в рамках одной публикации можно уместить лишь небольшой объем фактических данных, большая часть информации находится в архивах автора данной диссертации. Помимо результатов химических анализов, большой интерес представляют фото- и видео материалы, с помощью которых можно проследить динамику изменений, происходящих на сольфатарных полях и в местах расположения термальных источников. Для систематизации и анализа накопленного объема данных автором было принято решение о создании специализированной геоинформационной системы (ГИС), которая позволила бы также обеспечить открытость данных и их доступность широкому кругу пользователей.

В результате анализа имеющихся на рынке программных продуктов для создания ГИС был выбран комплекс решений компании NextGIS, включающий в себя полноценное настольное приложение для работы с геопространственными данными NextGIS QGIS, веб-приложение NextGIS Web для работы с геоданными через браузер, мобильное приложение NextGIS Mobile и множество других приложений и сервисов (<https://nextgis.ru/software/>). Программа для ЭВМ «NextGIS QGIS» включена в Единый реестр российских программ для электронных вычислительных машин и баз данных. Идея создания, внутреннее содержание, как и сама геоинформационная система принадлежит диссертанту. Техническое сопровождение, разработка

оболочки, слоев, формирование подложек обеспечивает с.н.с. ИВиС ДВО А.А. Долгая. Первая краткое информационное сообщение о ГИС представлено в работе [Долгая, Калачева, 2024].

Структура системы. Создаваемая геоинформационная система решает две основные задачи: 1) предоставить доступ к накопленным наборам данных по различным типам термопроявлений для авторизованных пользователей с возможностью оперативного изменения или добавления данных, поиска, фильтрации и визуализации данных на карте; 2) визуализировать справочную информацию о вулкано-гидротермальных системах Курильских островов для неограниченного круга лиц с возможностью поиска, фильтрации и визуализации данных на карте по ограниченному кругу параметров. На Рисунке 2.7 показана общая структура структуры ГИС.

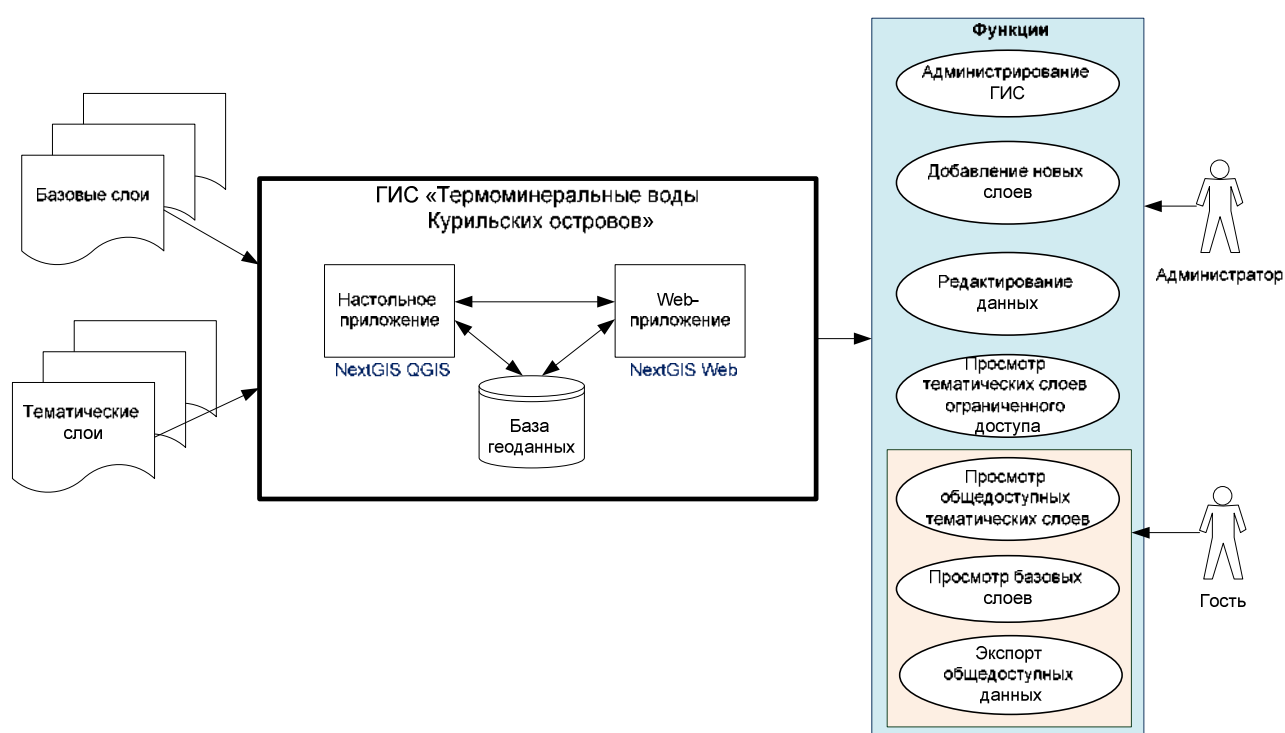


Рисунок 2.7. – Структура ГИС «Термоминеральные воды Курильских островов» [Долгая, Калачева, 2024]

К базе геопространственных данных подключается настольная версия ГИС, с помощью которой происходит настройка внешнего вида слоев, классификация данных и более сложная геоаналитика. Полученные в итоге базовые и тематические слои с помощью сервиса NextGIS Connect загружаются в веб-версию ГИС. Доступ к веб-версии имеет любой пользователь, который без авторизации может видеть общедоступные слои данных и работать с интерактивной картой (перемещаться по карте, изменять масштаб, менять базовые подложки и т.д.). Авторизованный пользователь, помимо базовых функций, получает возможность редактировать данные, добавлять новые слои и администрировать систему (назначать права пользователям, просматривать логи подключения и др.). Настольная и веб-версия ГИС взаимосвязаны:

внесенные администратором в веб-версии изменения после синхронизации с помощью сервиса NextGIS Connect отражаются в настольной версии системы, и наоборот.

На данном этапе развития геоинформационной системы к числу базовых слоев относятся: топографическая карта; стандартная подложка с базовой географической информацией; безоблачная мозаика спутниковых снимков. Тематические слои ГИС включают в себя вулканы Курильской островной дуги, термальные поля и отдельные источники/группы термальных источников, все точки опробования, классификационные разделения термопроявлений по физико-химическим параметрам (температура, pH, минерализация, химический состав и тип вод).

Элементы тематических слоев (вулканы, термальные поля, точки опробования) в веб-версии системы сопровождаются фотографиями и краткими описаниями со ссылками (при необходимости) на литературные источники. Это делает веб-ГИС удобным инструментом для аккумуляции и популяризации знаний, так как пользователь может сразу прочитать базовую информацию, например, о вулкане, посмотреть фотографии и перейти по ссылкам на тематические ресурсы для получения более детальных сведений.

Описание интерфейса. Геоинформационная система «Термоминеральные воды Курильских островов» размещена на геопортале ИВиС ДВО РАН, ее можно найти также по прямой ссылке в сети Интернет по адресу <https://kamkursprings.nextgis.com>. Интерфейс системы для авторизованного пользователя показан на Рисунке 2.8.

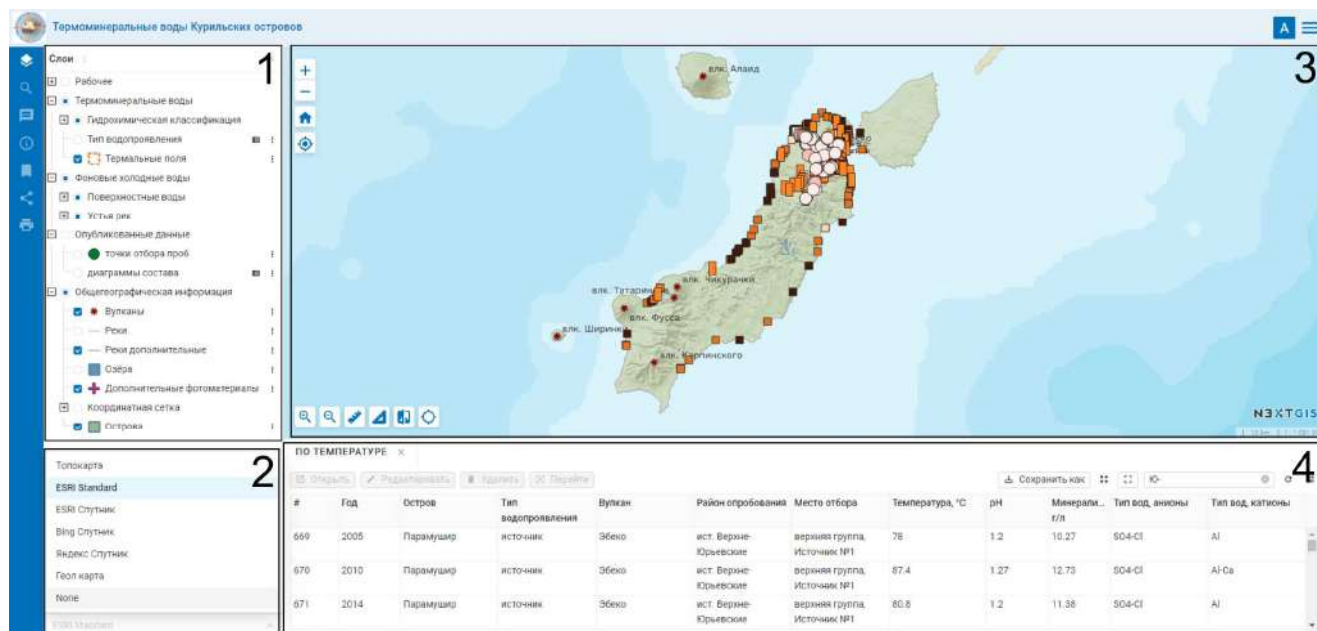


Рисунок 2.8. – Общий вид интерфейса ГИС «Термоминеральные воды Курильских островов» в режиме администратора. Цифрами обозначены функциональные блоки интерфейса (пояснение в тексте)

Страница пользователя вмещает четыре основных блока:

Блок 1 включает в себя доступные пользователю слои данных.

Блок 2 – варианты базовых карт (на Рисунке 2.8 в качестве подложки выбрана ESRI Standart, которая позволяет отобразить базовый рельеф поверхности суши и упрощенную батиметрию. Базовые карты подключаются из каталога QuickMapServices, доступного в NextGIS Web, или из других источников данных).

Блок 3 – окно интерактивной карты, в которой можно легко перемещаться движением мыши, изменять масштаб, измерять расстояние и площадь произвольно выбранного места, отображать координаты курсора и т.д.

Блок 4 – табличное представление объектов слоя. Выбранные в таблице строки можно открыть в отдельном окне, отредактировать, удалить и выделить на карте. Содержимое таблицы также можно сохранить в различных форматах табличных или геопространственных данных.

В режиме с ограниченными правами (пользователь «Гость») интерфейс геоинформационной системы выглядит практически идентично, отличается лишь набор доступных слоев в Блоке 1, а также набор функций в Блоке 4 (отсутствует возможность редактировать).

На каждую точку, занесенную в базу данных есть набор данных, включая год опробования, местоположение, координаты, физико-химические параметры и краткий состав вод. Во вложении добавлены фотографии, запечатлевшие конкретный источник. В качестве примера на Рисунке 2.9а показан паспорт одного из источников Голубые озера вулкана Баранского.

Помимо просмотра информации по отдельным точкам, система позволяет делать разнообразные выборки как в пределах одного острова, так и по всех Курильской гряде. Выборку данных для визуализации распределения источников разных типов можно сделать по температуре, pH и минерализации, а также по преобладающим анионам. Основные возможности системы показаны на примере о. Шиадоктан, (Рисунок 2.9б).

Геоинформационная система «Термоминеральные воды Курильских островов» предоставляет множество возможностей для решения различных задач, связанных с изучением гидротермальных процессов на Курильских островах. В систему внесено порядка 1500 точек с данными по опробованию различных типов термальных вод (не только кислых и ультракислых), информация практически по всем известным термальным/сольфатарным полям, группам источников Курильских островов, включены данные по поверхностным водам (рекам, ручьям, озерам), опробованным в ходе экспедиционных работ в разные годы.

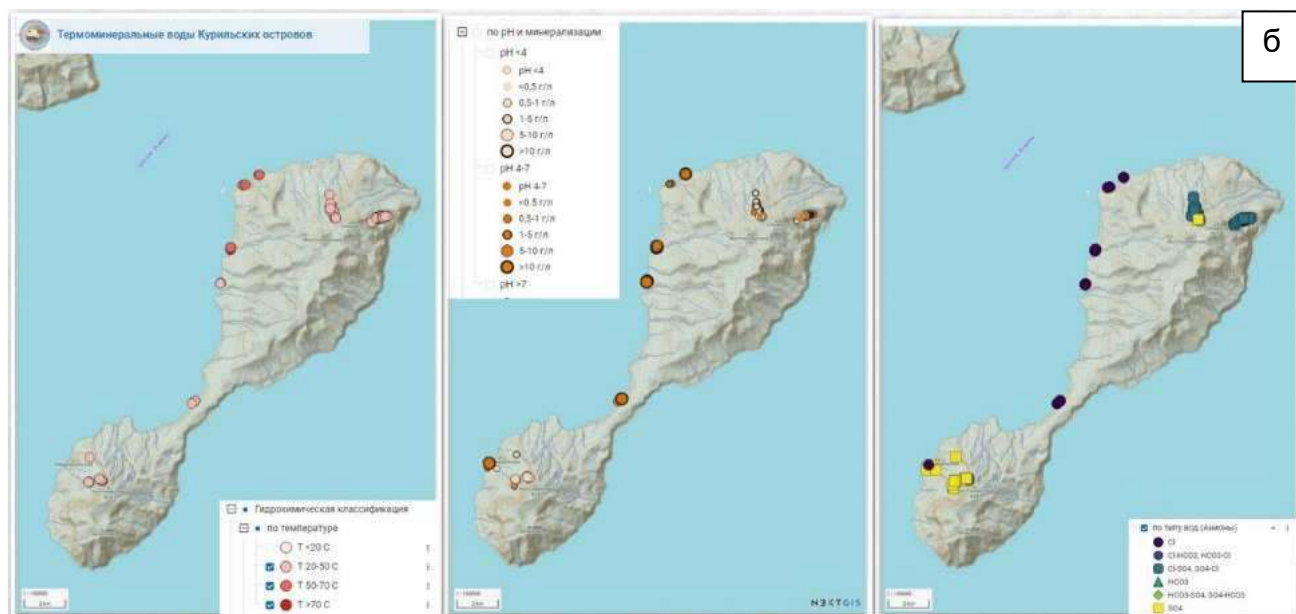
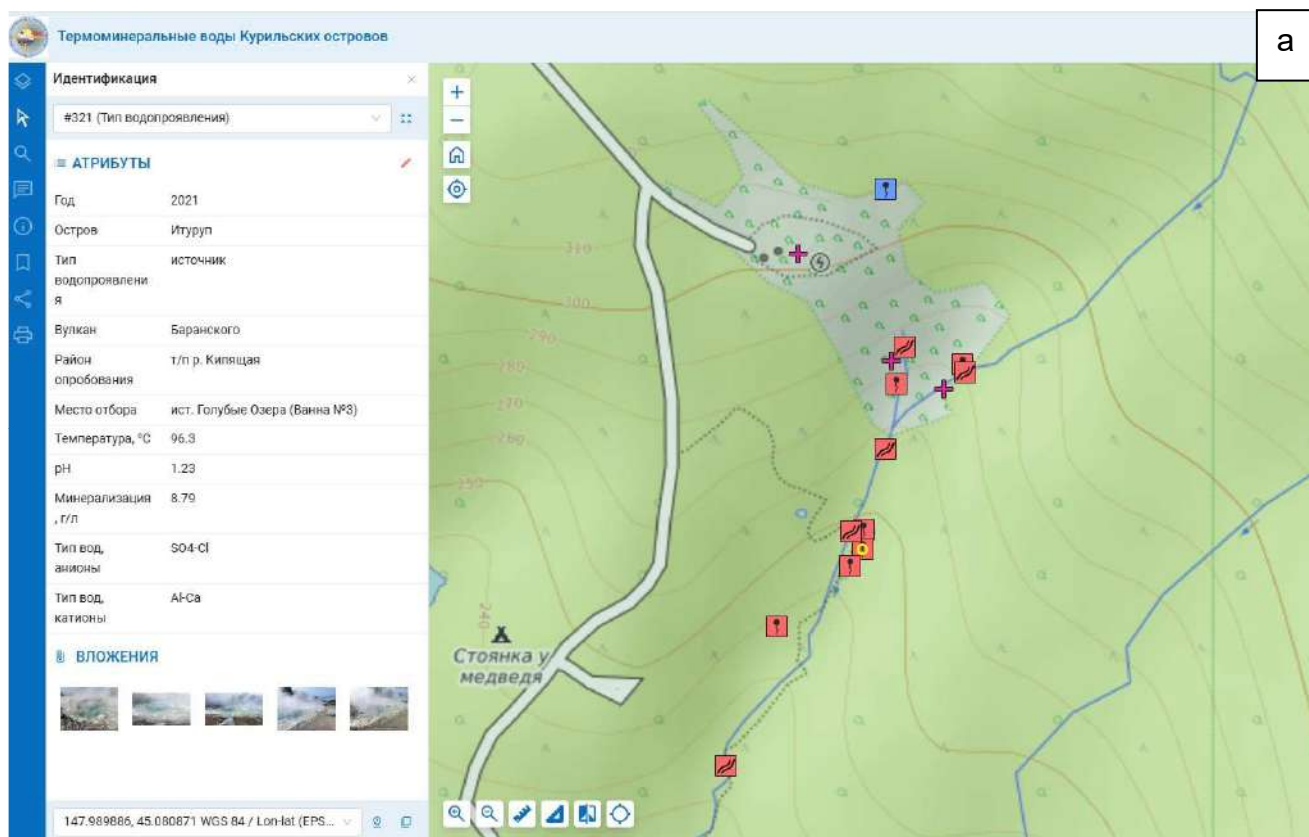


Рисунок 2.9. – Данные геоинформационной системы «Термоминеральные воды Курильских островов». Атрибутивная информация для одной из выбранных точек (а); Местоположение и классификация термальных вод о. Шиашкотан (б)

На данные по термальным водам Курильских островов получено Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2024622502. Дата государственной регистрации в Реестре баз данных 06.06.2024 г. Правообладателями данной базы является коллектив авторов Калачева Е.Г., Долгая А.А., Волошина Е.В.

2.3 Вулкано-гидротермальные системы с горизонтами ASC-вод

На островах Курильской дуги существует не менее 12 вулкано-гидротермальных систем, характеризующихся наличием горизонтов ASC-вод, разгружающихся в виде источников температурой от 30°C до 100°C (Рисунок 2.10).

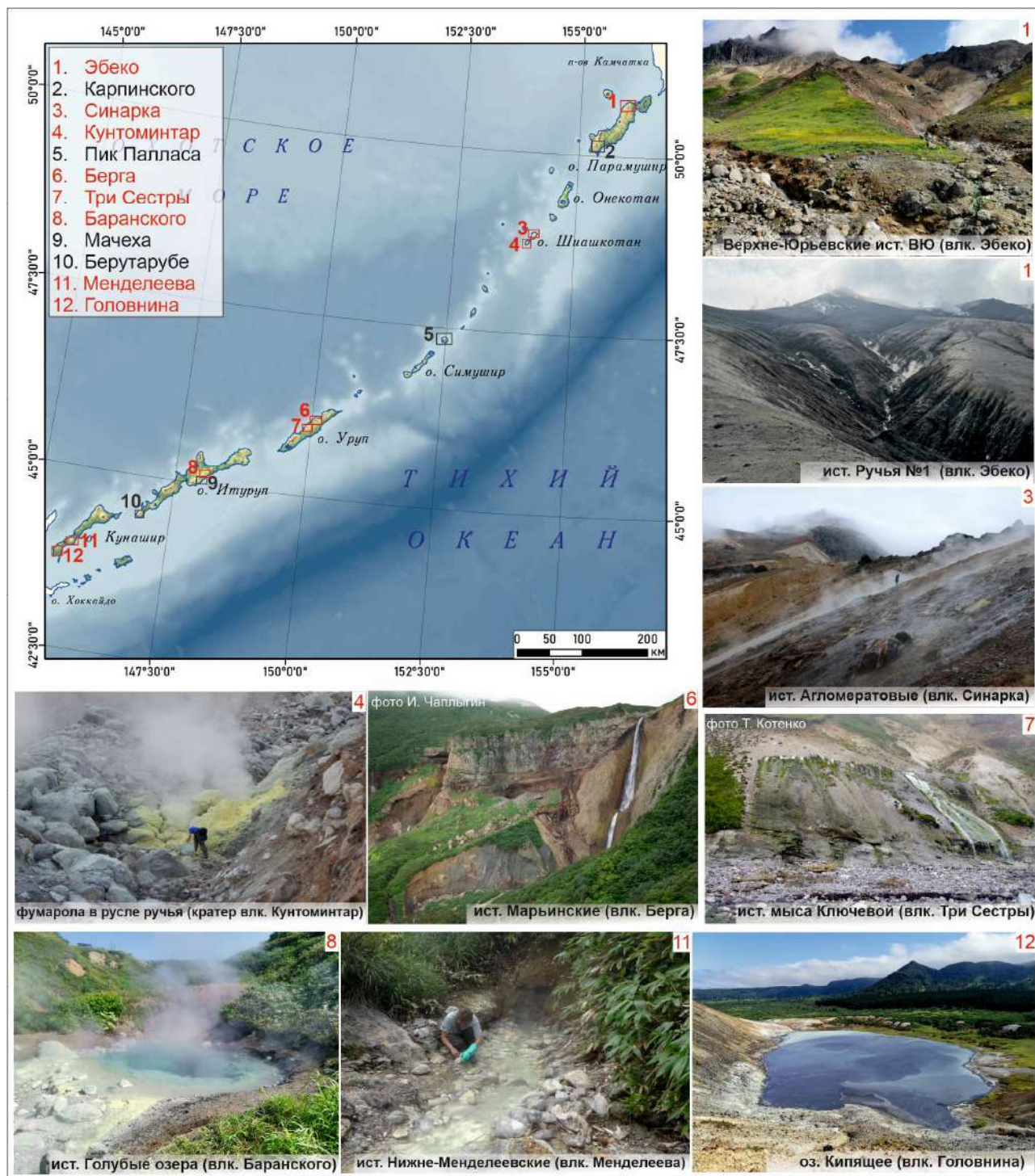


Рисунок 2.10. – Расположение вулкано-гидротермальных систем с горизонтами ASC-вод на Курильских островах

База данных автора, полученная по результатам опробования разных лет, включает достоверную информацию о химическом составе ультракислых вод $\text{SO}_4\text{-Cl}(\text{Cl-SO}_4)$ состава восьми гидротермальных систем, приуроченных к вулканам: Эбеко (о. Парамушир), Синарка и Кунтоминтар (о. Шиадокотан), Берга и Три Сестры (о. Уруп), Баранского (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир). К оставшимся четырем гидротермальным системам, о которых существует минимальный набор данных, относятся системы вулканов Карпинского (о. Парамушир), Пик Палласа (о. Кетой), Тебенькова (кратер Мачеха) и Берутарубе (о. Итуруп). Гидротермальная система вулкана Карпинского, занимающего центральное положение в одноименном хребте южной части о. Парамушир, до настоящего времени остается неизученной. Выполнить полевые работы в этом районе нам также не удалось. Возможное наличие ультракислых сульфатно-хлоридных вод в верховьях р. Трудная, дренирующей восточный склон вулкана, определено на основании результатов химического анализа речных вод, опробованных в ходе экспедиционных исследований 2017 г. (см. Глава 5). 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].

2.3.1. Вулкан Эбеко (о. Парамушир)

Парамушир – самый северный крупный остров в Курильской гряде. Он вытянут с юго-запада на северо-восток более чем на 100 км, при средней ширине 20-25 км. Наибольшее превышение над уровнем моря фиксируется вершиной действующего вулкана Чикурачки (1816 м). На северо-востоке о. Парамушир отделен от о. Шумшу Вторым, а на юго-западе ограничен Третьим и Четвертым Курильскими проливами. В пределах острова расположены более десяти вулканов четвертичного возраста, пять из которых (Эбеко, Чикурачки, Татарина, Карпинского и Пик Фусса) являются действующими. Основания вулканических построек сливаются и образуют вытянутые вдоль острова хребты Вернадского и Карпинского (Рисунок 2.11а). Основными рельефообразующими факторами являются, с одной стороны, тектоно-магматические процессы, приведшие к формированию хребтов и положительных форм рельефа, с другой стороны, ледниковая деятельность, разрушавшая горные сооружения [Мелекесцев, 1980]. Определенную роль играют сеймотектонические обвалы и оползни, деятельность постоянных и временных водотоков, эоловые и склоновые процессы и др.

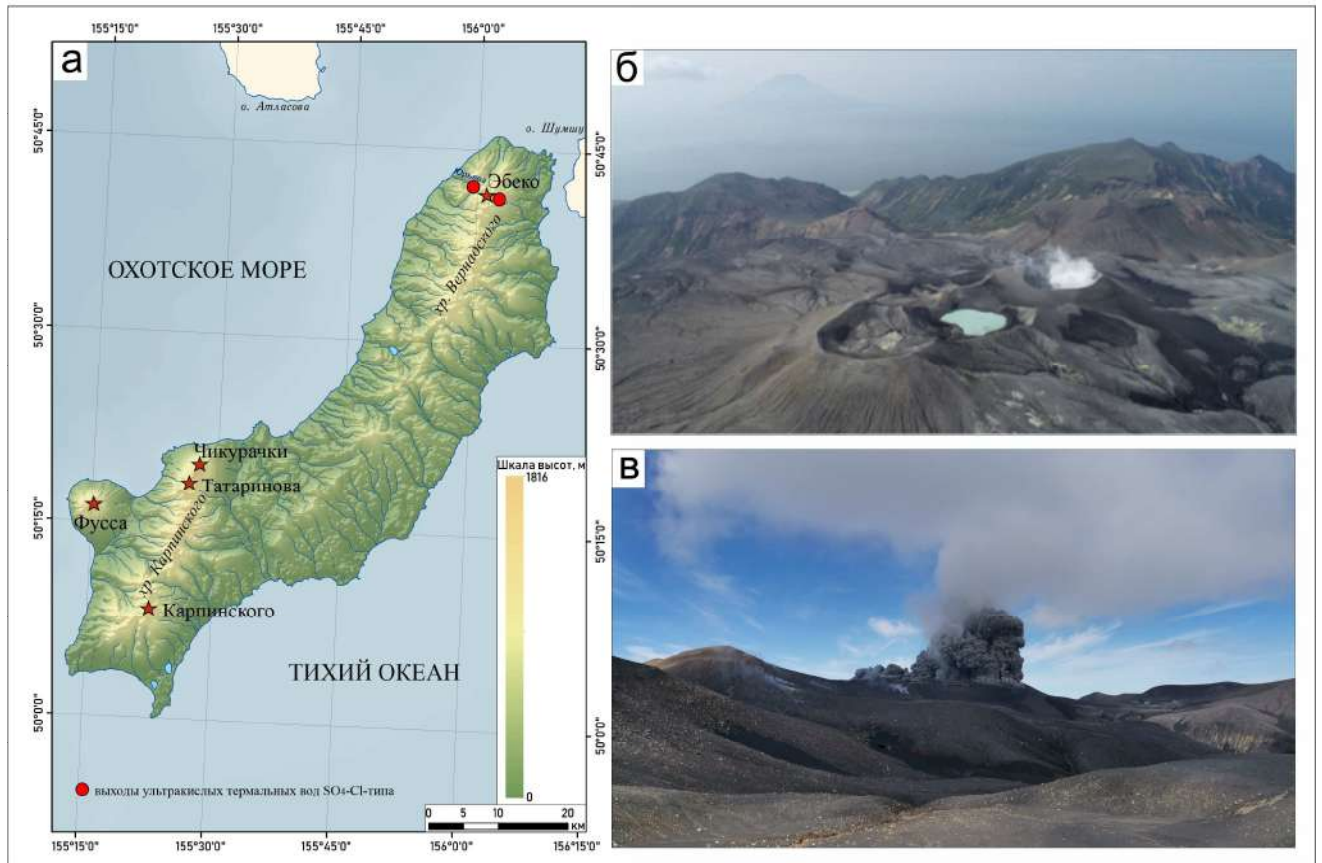


Рисунок 2.11. – Остров Парамушир и местоположение вулкана Эбеко (а); вид на кратер вулкана и долину р. Юрьева (б); привершинная часть вулкана, начало пеплового выброса из кратера Корбута и фумаролы восточного склона (в). Авторы фото (б) – Д. Мельников

Хребет Вернадского протягивается в субмеридиональном направлении от г. Ветреная на севере до г. Вернадского на юге. Он имеет общую длину около 24 км, при средней ширине около 20 км. Максимальное превышение над уровнем океана – вершина потухшего вулкана Вернадского (1180 м), остальные редко превышают отметки 1150 м, при этом высоты перевалов не опускаются ниже 950-1000 м. Согласно [Государственная геологическая карте ..., 2001а], северную часть о. Парамушир слагают породы, имеющие возраст от миоцен -плиоценового до современного (Рисунок 2.12). Фундаментом служат осадочные породы Округловской свиты. Наиболее древние из вскрытых пород представлены слоистыми вулканомиктовыми песчаниками, туфами, туфо- гравелитами, туфо – алевролитами и другими вулканогенно-осадочными породами. С вулканогенными породами неогенового возраста связаны или прорывают их силлы, дайки, субвулканические образования различной формы. Силлом сложена, расположенная на Тихоокеанском побережье в черте г. Северо-Курильске, гора Маяк. Породы представлены плотными, массивными диабазами, обладающими столбчатой отдельностью. Одним из наиболее крупных субвулканических тел является вытянутое в северо-восточном направлении Плато Аэродромное, находящееся севернее г. Северо-Курильск. Сложено оно

массивными черными андезитами, имеющими крупноблоковое строение на контактах с вмещающими породами [Белоусов и др., 2002].

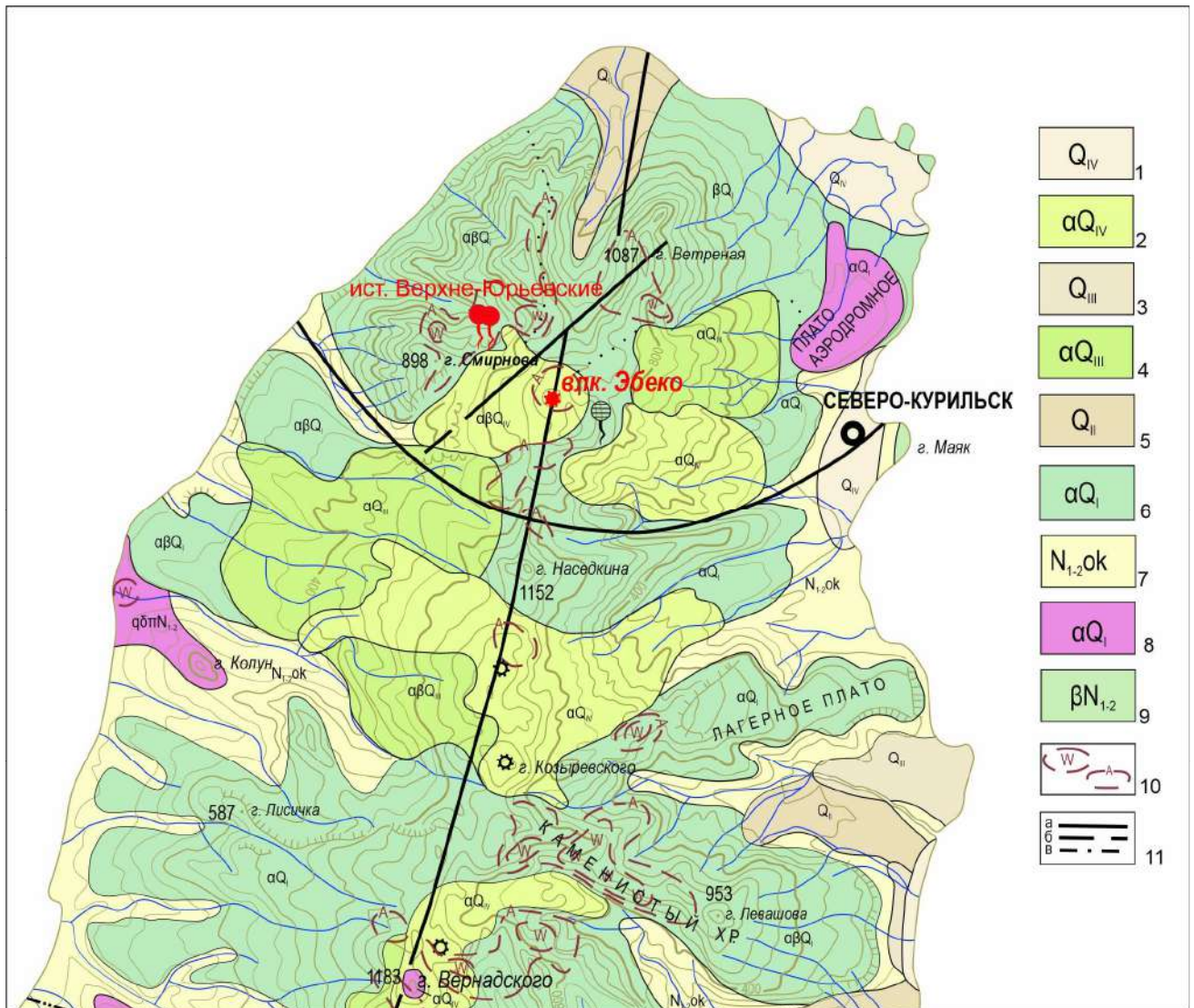


Рисунок 2.12. – Фрагмент геологической карты 1:200000 [Государственная геологическая карта..., 2001a] северной части о. Парамушир.

Верхнее звено ($Q_{III}-Q_{IV}$): 1 – аллювиальные, морские, делювиально-пролювиальные, эоловые отложения; 2 – андезиты, андезибазальты ($\alpha\beta$), базальты (β), туфы; 3 – морские, ледниковые галечники, пески, супеси, суглинки; 4 – андезиты, андезибазальты ($\alpha\beta$), базальты (β). Среднее звено (Q_{II}): 5 – ледниковые, морские валунники, галечники, супеси, суглинки. Нижнее звено (Q_I): 6 – андезиты, андезибазальты ($\alpha\beta$), базальты (β), туфы. Миоцен – плиоцен: 7 – Округловская свита (туффиты, туфы, гиалокластиты, андезиты, андезибазальты, базальты, дациты, риодациты, туфопесчаники, прослои алевролитов, гравелитов, конгломератов). 8 – Раннечетвертичные экструзии андезитов, 9 – неогеновые интрузии базальтов, долеритов, андезибазальтов ($\alpha\beta$). 10 – Границы площадей гидротермально изменённых пород и их индекс: W – вторичные кварциты, A – аргиллиты. 11 – Разломы: а) достоверные, б) предполагаемые, в) скрытые под более молодыми образованиями

На неогеновых вулканогенно-осадочных отложениях залегают мощные потоки лав андезитов, формирующие плато в южной части хребта Вернадского. В северной части о. Парамушир вскрыты лаво-пирокластические отложения базальтового состава ниже-

среднеплейстоценового возраста. Широко представлены двупироксеновые андезиты, имеющие возраст от 110 до 20 тысяч лет [Мелекесцев и др., 1993]. Четвертичные вулканы сложены молодыми постледниковыми лавами двупироксеновых андезитов/андезибазальтов и образуют крупную протяженную вулкано-тектоническую структуру, в недрах которой в течение длительного времени происходила миграция магматического расплава андезибазальтового состава [Белоусов и др., 2002]. Действующим является вулкан Эбеко, расположенный в северной части хребта Вернадского.

Общая характеристика вулкана Эбеко. Вулкан Эбеко привлекает исследователей в области наук о Земле на протяжении многих лет. История его активности детально описана в [Мелекесцев и др., 1993], механизм исторических извержений и петрохимия продуктов текущего извержения рассмотрены в [Belousov et al., 2021]. Ряд публикаций посвящен морфологии, геологической структуре, петрологии и геохимии эруптивных продуктов [Опыт комплексного исследования..., 1966; Авдейко и др., 1992; Мартынов и др., 2010; Котенко и др., 2023 и др.]. Первая инфракрасная съемка его прикратерной части выполнена в 2019 г. с использованием беспилотного летательного аппарата (БПЛА) [Walter et al., 2020]. Детальная геохимия и минералогия серных построек рассмотрены в работе [Shevko et al., 2018].

Вулкан имеет сложное строение, в котором основными элементами являются несколько сросшихся в единый вулканический хребет конусов разного возраста и сохранности с крупными кратерами сверху [Мелекесцев и др., 1993]. Современная вершинная часть вулкана вытянута на ~800 м в субмеридиональном направлении и сложена преимущественно грубообломочной пирокластикой андезитового состава (см. Рисунок 2.11б, Рисунок 2.12). Здесь выделяются три соприкасающихся кратера. Максимальная абсолютная высота (вершина Южного кратера) составляет 1136 м. На привершинных склонах вулкана находятся более 10 боковых эксплозивных кратеров и воронок взрыва, в различной степени эродированных и расширенных эрозионными процессами [Горшков, 1967]. Это открытые или полуоткрытые амфитеатры с глубокими врезами, в которых формируются истоки рек, дренирующих склоны вулкана.

Согласно [Мелекесцев и др., 1993], формирование постройки вулкана началось ~2400 лет назад. На первом этапе происходили излияния лавовых потоков и поступление пирокластического материала, сменившиеся впоследствии эксплозивными извержениями (фреатическими/фреато-магматическими). Современный этап вулканической активности начался с сильного фреато-магматического извержения 1934-1935 гг. Эксплозии происходили из меридиональной трещины на дне Среднего кратера с выбросом пепла и крупных бомб андезитового состава [Горшков, 1967]. Следующие крупные периоды активизации происходили в 1963-1964 гг., 1987-1989 гг., 2005-2011 гг. Текущее извержение началось осенью 2016 г. и продолжается в настоящее время [Котенко и др., 2018, 2019, 2022, 2023; Belousov et al., 2021;

Walter et al., 2020]. На месте Северного кратера сформировался новый кратер, названный кратером Корбута [Котенко и др., 2019] или Новым северным кратером (New-North-Crater) по [Walter et al., 2020]. На протяжении последних лет из кратера по несколько раз в день происходят выбросы пирокластического и каменного материала (см. Рисунок 2.11в), в периоды между взрывами в кратере действуют около 10 мощных фумарол. Продукты извержения представлены пеплами, тефрой и бомбами андезитового состава [Котенко и др., 2023] (Таблица 2.3).

Таблица 2.3. – Содержание петрогенных элементов в продуктах извержения вулкана Эбеко (мас. %) [Котенко и др., 2023]

Окислы	Бомбы извержения 1934-1935 гг.	Бомбы, август, 2021	Лавы голоценовых извержений			Лавы плейстоценового возраста
			Средний кратер	Южный кратер	Северный кратер	
SiO ₂	58.28	56.81	59.56	59.44	54.82	59.07
TiO ₂	0.67	0.68	0.65	0.64	0.72	0.61
Al ₂ O ₃	16.61	17.01	15.58	16.10	16.98	15.63
FeO	8.28	9.18	8.72	8.54	9.95	8.21
MnO	0.16	0.17	0.16	0.17	0.18	0.16
MgO	2.75	3.09	2.78	2.69	3.59	3.66
CaO	5.92	7.39	6.12	6.28	8.25	6.27
Na ₂ O	3.22	2.98	3.04	3.01	2.79	3.02
K ₂ O	2.55	2.12	2.45	2.46	1.92	2.40
P ₂ O ₅	0.12	0.19	0.17	0.17	0.20	0.11
ППП	0.76	0	0.38	0.20	-0.17	0.65
Сумма	99.31	99.62	99.61	99.69	99.23	99.78

Проявления современной сольфатарной деятельности вулкана сосредоточены на привершинных склонах. На возвышенных участках располагаются фумаролы, прогретые площадки и кипящие водные и водно-грязевые котлы, в глубоких врезах ручьев локализованы выходы термальных вод. Крупный очаг разгрузки высокотемпературных термальных вод находится в 2.5 км к северо-востоку от кратерной зоны, в долине р. Юрьева.

По химическому составу воды котлов представляют собой природные конденсаты фумарольных газов, отличаются высокой минерализацией (до 100 г/л) и температурой (до 95°C), имеют преимущественно хлоридный состав. Разгружающиеся термальные воды – ультракислые, сульфатно-хлоридного состава, с минерализацией до 15 г/л и температурой до 90°C [Иванов,

1957; Сидоров, 1966а; Мархинин, Стратула, 1977; Бессонова и др., 2003; Бортникова и др., 2006, 2013; Kalacheva et al., 2016].

Первый этап систематических исследований термопроявлений современной постройки вулкана, включая кратеры и их внешние склоны, а также в долине р. Юрьева, начался в 50-е гг. XX века. В геологическом отчете [Власов, 1953ф] впервые описаны все термальные площадки и приведены результаты химических анализов водных проб. В этот период были выделены фумарольные поля и места разгрузок наиболее крупных парогазовых струй и горячих источников, изучен химический состав термальных вод и фумарольных газов, описана эволюция гидротермальной деятельности за первые 10 лет наблюдений, рассмотрена геохимическая роль ультракислых вод в выносе породообразующих элементов [Зеленов и др., 1965; Сидоров, 1965, 1966а; Скрипко и др., 1966, 1968; Никитина, 1978; Храмова, 1987; и др.]. Именно исследования, проведенные на вулкане Эбеко, позволили В.В. Иванову впервые выделить специфический тип вулканических вод «фумарольные термы» [Иванов, 1957].

Второй этап изучения гидротермальной деятельности вулкана стартовал в начале 2000-х гг. Отдельные термальные поля (фумарольная разгрузка), по состоянию на 2002 г., описаны в [Котенко Т., Котенко Л., 2006]. Работы [Бессонова и др., 2003; Бортникова и др., 2006, 2013; Калачева, Котенко, 2013; Калачева, Волошина, 2022; Kalacheva et al., 2016] посвящены геохимии некоторых типов термопроявлений, оценке свойств гидротермального флюида на глубине, а также физико-химическому моделированию взаимодействия вода-порода. На основе малоглубинного геофизического зондирования в комплексе с геохимическими исследованиями изучена приповерхностная структура некоторых фумарольных полей [Панин и др., 2010, 2015; Бортникова и др., 2013].

Термальные поля вершинной области. Поверхностные проявления гидротермальной деятельности вулкана в вершинной части в исторический период были зафиксированы в кратерах и на внешних склонах современной, вытянутой в меридиональном направлении, постройки вулкана (Рисунок 2.13). За 70-летний период исследований здесь выделялось в разное время до 15 термальных полей [Сидоров, 1966а; Барабанов, 1976ф; Мархинин, Стратула, 1977, Котенко и др., 2007]. На девяти из них, включая Средний и Южный кратеры, Западное, Июльское, Северо-Восточное, Восточный цирк (1-е Восточное), 2-е Восточное, Юго-Восточное, а также термальное поле истоков руч. Лагерный, помимо парогазовых выходов, отмечалось наличие водопроявлений (термальные источники, водные и водно-грязевые котлы, термальные озера).

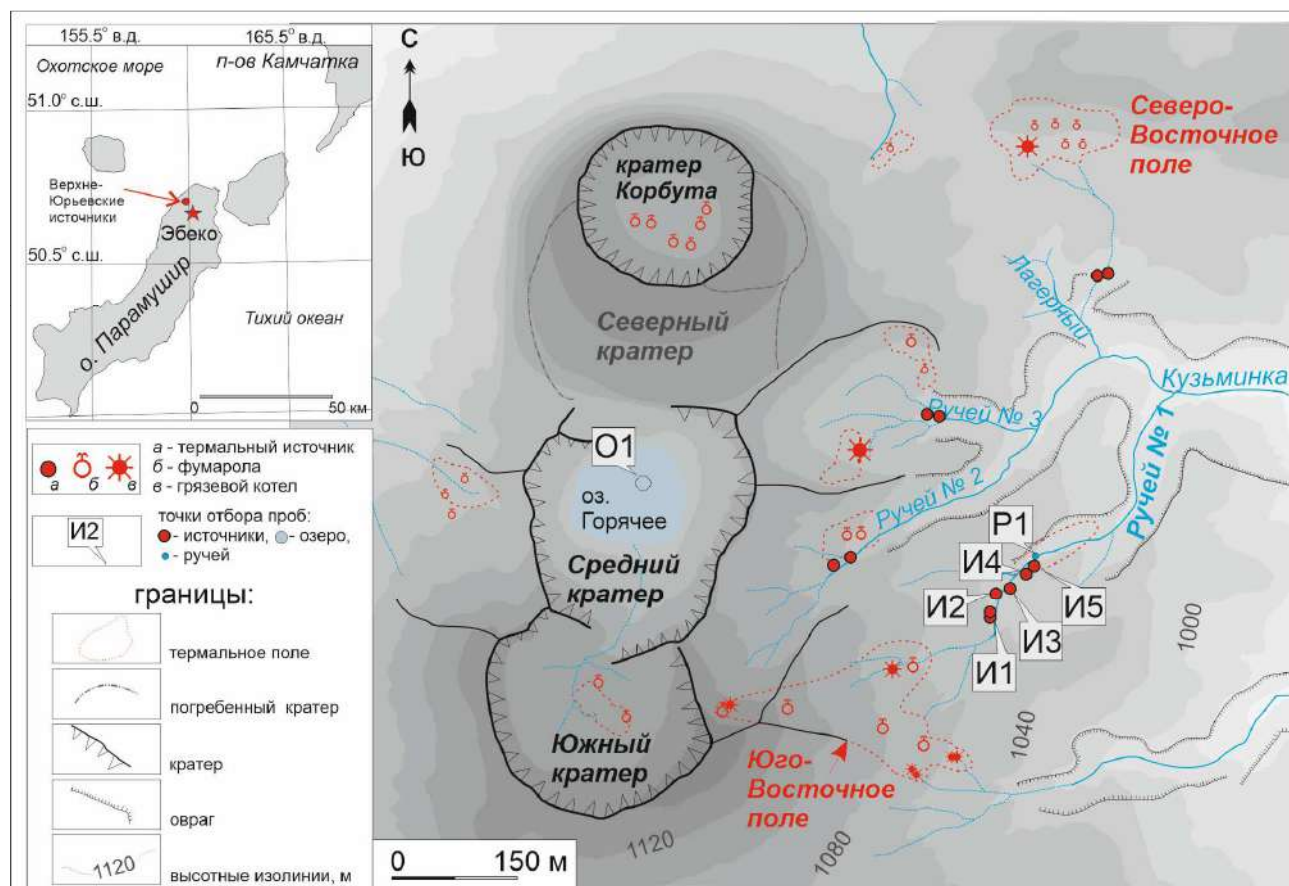


Рисунок 2.13. – Привершинная часть вулкана Эбеко с фумарольными полями восточного склона и точками отбора проб ультракислых вод $\text{SO}_4\text{-Cl}$ типа в 2020-2021 гг. Шифры точек отбора соответствуют Таблице 2.4

Таблица 2.4. – Координаты точек опробования и их физико-химические показатели (привершинная часть вулкана Эбеко)

№	Шифр	Дата отбора	Координаты		Т, °С	рН _{лаб}	Еh, мВ	М, г/л
			с.ш.	в.д.				
Источники Ручья № 1 и Ручей № 1 ниже выходов термальных вод								
1	И1/21	12.08.2021	50°41.252'	156°01.253'	64.9	1.65	496	5.3
2	И2/20	02.08.2020	50°41.266'	156°01.268'	58.1	1.94	-	4.1
3	И2/21	12.08.2021	50°41.266'	156°01.268'	70.0	1.81	448	4.1
4	И3/20	11.08.2020	50°41.286'	156°01.116'	55.3	1.97	-	4.0
5	И4/20	11.08.2020	50°41.272'	156°01.268'	41.2	2.27	-	2.5
6	И5/20	11.08.2020	50°41.273'	156°01.283'	47.9	1.95	-	3.1
7	Р-1/21	12.08.2021	50°41.302'	156°01.374'	35.4	1.91	538	5.0
оз. Горячее								
8	О1/21	12.08.2021	50°41.309'	156°00.882'	12.1	2.13	209	0.8

Ручьи, зарождающиеся на сольфатарных полях вулкана, собираются в единый поток и дают начало р. Кузьминка, текущей к Тихому океану. Один из истоков, формирующийся между Восточным цирком и Северо-Восточным полем имеет собственное название – руч. Лагерный. Часть истоков известна только по номерам от № 1 до № 4, многие вовсе не имеют отличительных знаков. В глубоких врезх ручьев, дренирующих сольфатарные поля, расположены малодобитные выходы термальных вод и слабые паровые струи. Одни источники находятся в границах термальных полей (Восточный цирк и 2-е Восточное поле), другие – на некотором удалении от них (руч. Лагерный и Ручей № 1). Отдельные выходы были зафиксированы в устьевых частях Ручьев № 2 и № 3 [Сидоров, 1966а].

Из-за расчлененного рельефа и климатических особенностей исследуемого района большая часть источников или подходы к ним бывают скрыты многометровыми снежниками на протяжении многих лет. Вероятно, именно поэтому сведения об источниках отрывочные, многие исследователи даже не упоминают об их существовании. Посещаемыми оказались только источники, расположенные ниже Северо-Восточного поля, во врезх руч. Лагерный [Никитина, 1978; Бортникова, 2006, 2013].

В 2020-2021 гг. нами были обследованы выходы термальных вод 2-го Восточного поля и разгрузка вдоль Ручья № 1 [Калачева, Волошина, 2022]. В Таблице 2.4 показаны координаты точек отбора водных проб 2020-2021 гг. и их физико-химические показатели. Источники руч. Лагерный и русла истоков № 2 и № 3 опробовать не удалось, поскольку уже несколько лет площадки, где расположены источники, перекрыты нагромождением глыб из спрессованного снега и вязкой массы, сформированной пирокластическими отложениями текущего извержения, что делает их недостижимыми. Наличие источников фиксируется только по парению, которое можно наблюдать с противоположной стороны глубокого барранкоса, разделяющего восточный склон вулкана на две части.

Ручей № 1 зарождается на Юго-Восточном фумарольном поле, характеризующемся наличием наиболее крупных фумарольных построек и разнообразными по размерам водно-грязевыми котлами (см. Рисунок 2.13). Сток в верхнем течении не постоянный, осуществляется в период снеготаяния и после дождей. К середине августа русло пересыхает, вода появляется в районе расположения источников, которые совместно с водами тающего снежника дают начало ручью (Рисунок 2.14).

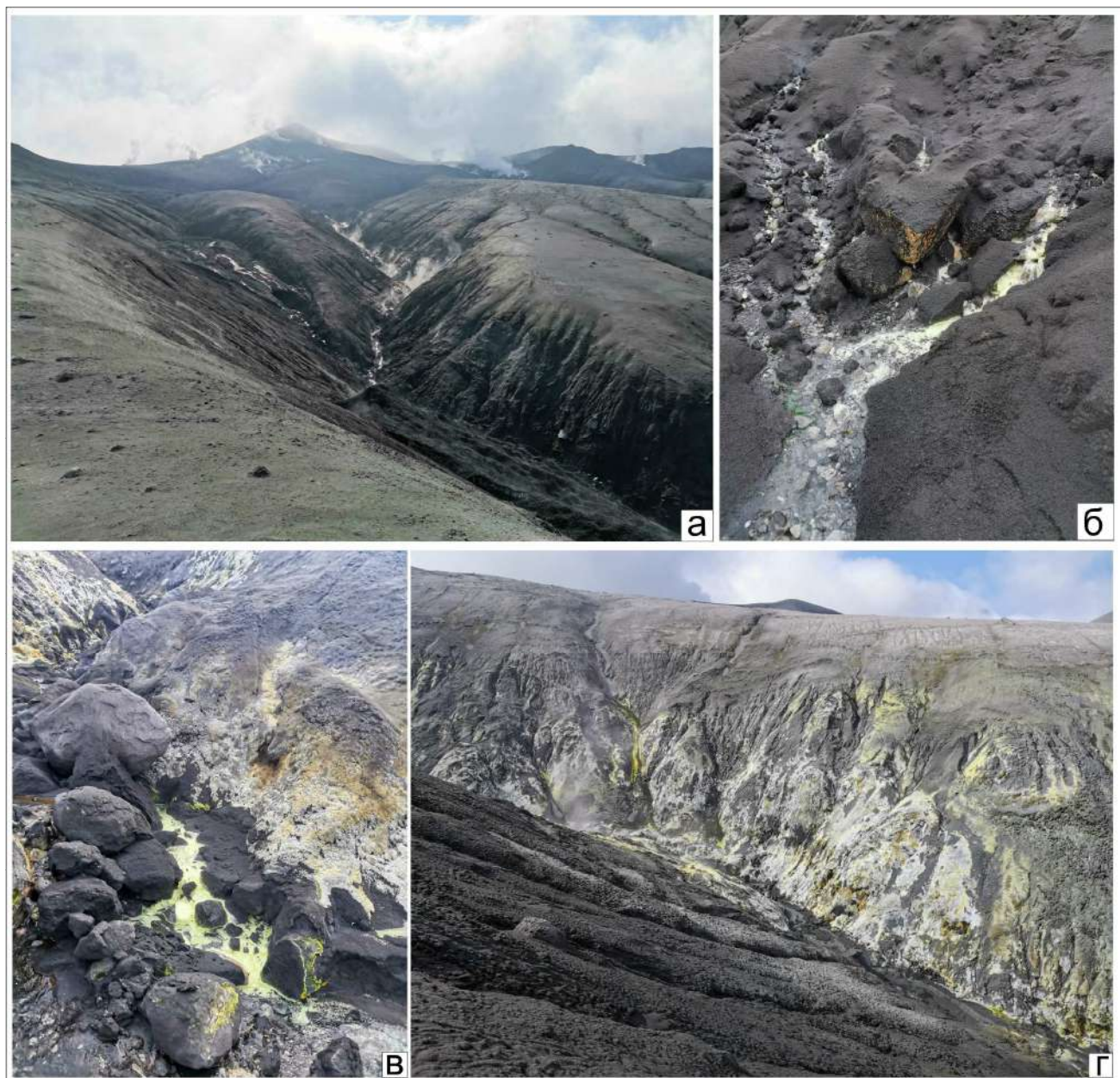


Рисунок 2.14. – Долина Ручья № 1 и привершинная часть вулкана Эбеко (а), источник (И1) (б), источник (И2) (шифры из Таблицы 2.4) (в), отложение солей в борту Ручья № 1 (г)

Первые выходы термальных вод дебитами 0.05-0.1 л/с появляются на абсолютной высоте 1020 м по левому борту ручья, на расстоянии 1-1.5 м от уреза воды и на относительной высоте 0.5-0.7 м. Температура воды источников составляет 41-70°C, pH = 1.65-2.65, Eh от +450 мВ до +530 мВ. Разгрузка на поверхности сопровождается интенсивным осаждением аморфной самородной серы светло-желтого цвета, яркими пятнами выделяющейся на фоне темно-серых склонов вулкана, покрытых свежей пирокластикой (см. Рисунок 2.14б, в). Ниже по течению, на протяжении 100 м вблизи и непосредственно в русле ручья встречаются еще несколько подобных источников, общий дебит которых составляет менее 1.5 л/с. Параллельно с выходами термальных вод, вдоль русла, преимущественно по левому борту ручья, прослеживается прогретая зона, покрытая водорастворимыми сульфатными минералами (см. Рисунок 2.14г),

схожими с теми, что распространены на основных фумарольных полях, рассмотренных в монографии [Бортникова и др., 2013]. Возле уреза воды наблюдаются отдельные небольшие парогазовые выходы с температурой до 96°C, часть из них расположены непосредственно в русле ручья. Сквозь воду в этих местах постоянно пробулькивает газ, создавая иллюзию кипения, при этом температура воды на поверхности составляет 44°C. Ниже термальной площадки расход ручья составляет 2.6-2.7 л/с, pH = 1.95.

Верхне-Юрьевские источники расположены в верховьях р. Юрьева, дренирующей крупную (диаметром до 2 км) кальдеру, полуразрушенную эрозией, возникшую в период оледенения на месте ранне-плейстоценового вулкана Влодавца (Рисунок 2.15а) [Родионова и др., 1966]. Высота обрывов кальдеры составляет около 300 м. Сохранившиеся краевые части постройки вулкана, вскрывающиеся в бортах долины реки, сложены андезитовыми, андезибазальтовыми лавами и пирокластикой, центральная прижерловая часть (некк и близлежащие образования) представлены толщей гидротермально измененных аргиллизированных агломератов, переслаивающихся лавовыми потоками, отвечающим по составу двупироксеновым андезибазальтам [Опыт..., 1966]. Общая площадь измененных пород составляет более 15 км² при видимой мощности 200-250 м [Зеленов и др., 1965].

Выходы термальных вод локализованы в виде двух отдельных групп (Рисунок 2.15) на пересечении широтного разлома вдоль долины реки с разрывными нарушениями северо-западного простирания, представляющими собой фрагменты кольцевых разрывных нарушений [Леонов, 1990ф]. Первая группа сосредоточена на небольшом участке вдоль левого притока р. Юрьева (руч. Горячий), который берет начало в прижерловой части разрушенного вулкана Влодавца. Вторая группа начинается ниже по течению р. Юрьева, вблизи фронта молодого лавового потока вулкана Эбеко, спустившегося в долину реки. Координаты точек отбора водных проб и их физико-химические параметры представлены в Таблице 2.5.

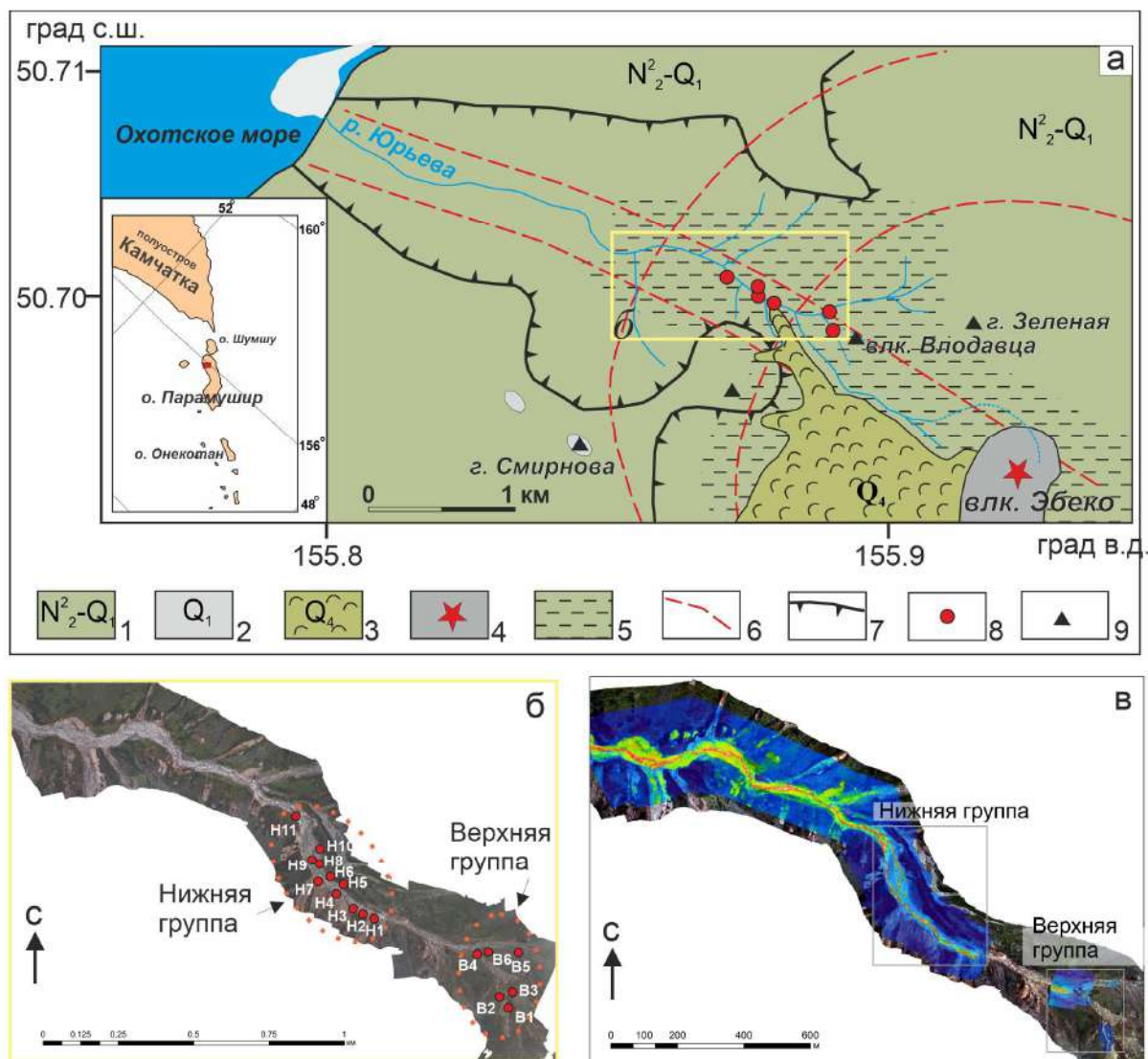


Рисунок 2.15. – Схема геологического строения долины р. Юрьева [Калачева, Котенко, 2013]
 (а). На врезке местоположение о. Парамушир. Ортофотоплан верховьев р. Юрьева с точками отбора водных проб (б) и инфракрасная съемка долины р. Юрьева (в). Шифры точек соответствуют Таблице 2.5.

1 – лавово-пирокластические покровные образования андезитов, андезибазальтов, базальтов (N_2-Q_1), 2 – экструзии андезитов (Q_1), 3 – лавы андезитового и андезибазальтового состава (Q_4), 4 – современный лавово-пирокластический конус вулкана Эбеко (Q_4), 5 – область распространения гидротермально-измененных пород, 6 – тектонические нарушения (линейные и кольцевые), 7 – границы вулкана Влодавца, 8 – Верхне-Юрьевские источники, 9 – потухшие вулканы.

Таблица 2.5. – Координаты точек отбора и физико-химические параметры (Верхне-Юрьевские источники) (дата отбора 05.08.2022 г.)

	Шифр на карте	Координаты		Т, °С	рН _{лаб}	Еh, мВ	М, г/л
		с.ш.	в.д.				
Верхняя группа	В1	50°42.108'	155°59.869'	88	1.25	367	10.3
	В2	50°42.116'	155°59.862'	85	1.28	386	9.4
	В3	50°42.154'	155°59.851'	36	1.64	340	6.0
	В4	50°42.194'	155°59.773'	65	1.40	453	7.6
	В5	50°42.207'	155°59.855'	38	1.76	382	4.2
	В6	50°42.198'	155°59.785'	43	1.76	484	4.0
Нижняя группа	Н1	50°42.223'	155°59.485'	86	1.25	390	9.4
	Н2	50°42.227'	155°59.472'	85	1.26	392	9.4
	Н3	50°42.234'	155°59.425'	77	1.34	487	8.4
	Н4	50°42.250'	155°59.391'	88	1.29	360	9.1
	Н5	50°42.253'	155°59.387'	84	1.38	375	9.4
	Н6	50°42.267'	155°59.355'	81	1.38	386	9.0
	Н7	50°42.269'	155°59.321'	67	1.58	364	6.6
	Н8	50°42.300'	155°59.300'	71	1.47	414	7.8
	Н9	50°42.303'	155°59.283'	70	1.56	409	8.0
	Н10	50°42.320'	155°59.306'	48	1.64	461	5.4
	Н11	50°42.374'	155°59.219'	53	1.76	405	5.8

В первую группу входят шесть основных выходов и серия мелких источников с незначительными дебитами. Самым верхним является Источник № 1 (см. т. В1, Рисунок 2.15, Рисунок 2.16г), расположенный на высоте 560 м над уровнем моря, в уступе русла небольшого ручья, «сухого» в летне-осеннюю межень. Разгрузка горячих ($T > 80^{\circ}\text{C}$) вод осуществляется из трещины в гидротермально-измененных породах и сопровождается осаждением коллоидной серы, формирующей желтый налет на камнях вниз по течению ручья. До недавнего времени основной выход термальных вод располагался у уреза воды на покатом ложе водотока, что вносило определенные трудности при опробовании в летний период. Во время весенне-летнего паводка 2022 г. произошло обрушение части борта ручья с формированием уступа в районе расположения источника. В результате термовыводящая трещина расширилась, источник сместился вправо, за пределы влияния поверхностных вод. Вблизи источника порода покрыта сетью мелких трещин, из которых также сочится термальная вода. Источник № 1 выбран в качестве режимного объекта наблюдений благодаря местоположению (самый гипсометрически

высокорасположенный выход), а также максимальным для верхней группы источников физико-химическим параметрам (наибольшие температура и минерализация, наименьший pH) и концентрациям целого ряда элементов.



Рисунок 2.16. – Верхняя группа Верхне-Юрьевских источников: Общий вид (а); Дальний (б); Ближний (в); Источник № 1 (г)

Следующие крупные выходы находятся уже в устьевой зоне ручья. Здесь на разном удалении от русла расположены несколько источников с более низкими, чем у Источника № 1, минерализацией (4-6 г/л) и температурой (35-40°C) и более высоким pH (1.6-1.8). Один из них находится в каменном развале непосредственно близи устья (ист. Устьевой, Рисунок 2.15, т. В4). Источник Дальний (т. В5, Рисунок 2.15, Рисунок 2.16б) представляет собой два расположенных рядом выхода во фронтальной части осыпных отложений, формирующих единый ручей, впадающий непосредственно в р. Юрьева. Еще один (ист. Ближний, т. В6, Рисунок 2.15, Рисунок 2.16в) вытекает из-под сцементированных отложений старого селевого конуса выноса. В руслах ручейков источников Дальний и Ближний развиваются зеленые термофильные водоросли. Абсолютная высота выходов составляет 500-517 м.

Вторая, более мощная и протяженная группа источников начинается у окончания лавового потока вулкана Эбеко (Рисунок 2.17), спускающегося к руслу р. Юрьева.



Рисунок 2.17. – Нижняя группа Верхне-Юрьевских источников: основная зона разгрузки (а); минеральные соли вблизи источников у русла р. Юрьева (б); р. Юрьева на участке разгрузки источников (в); источник «У увала» (г); источник У Лавого потока (д).

Автор фото (а) – Д. Мельников

Расстояние между устьем руч. Горячий и первым источником У лавового потока (см. Рисунок 2.15, т. Н1, Рисунок 2.17д)) составляет 350-360 м. Высотная отметка этого выхода – 430 м. Разгрузка осуществляется из трещин в измененных породах, частично перекрытых свежей осыпью. Ниже по течению, у уреза воды или непосредственно в русле р. Юрьева, находятся более 20 однотипных локальных выходов с дебитами от 1-2 до 5 л/с. Все они высокотемпературные ($T < 75^{\circ}\text{C}$), высокоминерализованные (M до 14 г/л), с низкими значениями pH (< 1.2). Разгрузка осуществляется по обеим сторонам реки из гидротермально проработанных лав, слагающих ее борта и ложе. Выход термальных вод сопровождается осаждением водорастворимых, преимущественно сульфатных, минералов. Эти минералы выступают на пропаренных участках по краям сформированных ручейков и на камнях, расположенных рядом (Рисунок 2.17б). В периоды дождей и паводков эти отложения смываются в русло р. Юрьева. Протяженность выходов этой группы составляет 400 м, перепад высот от верхнего источника достигает 70 м.

До осени 2017 г. нижние источники второй группы, включая т. Н11, находились на расстоянии ~30 м от уреза воды. Они характеризовались более низкой температурой ($< 50^{\circ}\text{C}$), более высоким pH (до 1.6) и меньшей минерализацией (7-9 г/л) по сравнению с источниками, расположенными вблизи уреза воды. После того, как в сентябре 2017 г. мощный селевой поток прошел по долине реки до самого ее устья [Котенко Т., Котенко Л., 2018], часть рыхлого материала с берегов была снесена вниз по течению. На отдельных участках русло реки углубилось более чем на 1 м, в других – переместилось на несколько метров. В результате этого вскрылись некоторые источники, которые ранее находились под водой и определялись только по повышенной температуре водотока. Снос осадочного чехла по левому борту реки в районе нижних источников позволил определить истинные выходы некоторых из них. Обнаружилось, что их разгрузка также осуществляется из трещин в гидротермально измененных породах выше по течению (до 100 м) от прежнего места выхода. То есть, часть источников была перекрыта аллювиальными отложениями, их температура и минерализация уменьшались за счет охлаждения воды в процессе дренажа под осадочным чехлом и возможным смешением с грунтовым стоком. Самый крупный такой источник (ист. «У увала», Рисунок 2.15, т. Н10, Рисунок 2.17г) с дебитом 8-10 л/с разгружается на правом берегу реки из-под увала, сформированного отложениями старых селевых потоков. За все время наших наблюдений (2005-2022 гг.) этот источник демонстрировал самый большой разброс значений температуры и минерализации, что будет более детально рассмотрено в **Главе 3.2**.

2.3.2. Вулканы Синарка и Кунтоминтар (о. Шиашкотан)

Шиашкотан – один из небольших островов, расположенных в центральной части Курильской гряды (Рисунок 2.18). Проливы Севергина и Экарма отделяют его от ближайших островов Харимкотан и Экарма. С востока о. Шиашкотан омывается водами Тихого океана, с запада – Охотского моря. Остров вытянут вдоль простирания дуги (с юго-запада на северо-восток) на 26 км, в плане имеет форму восьмерки.

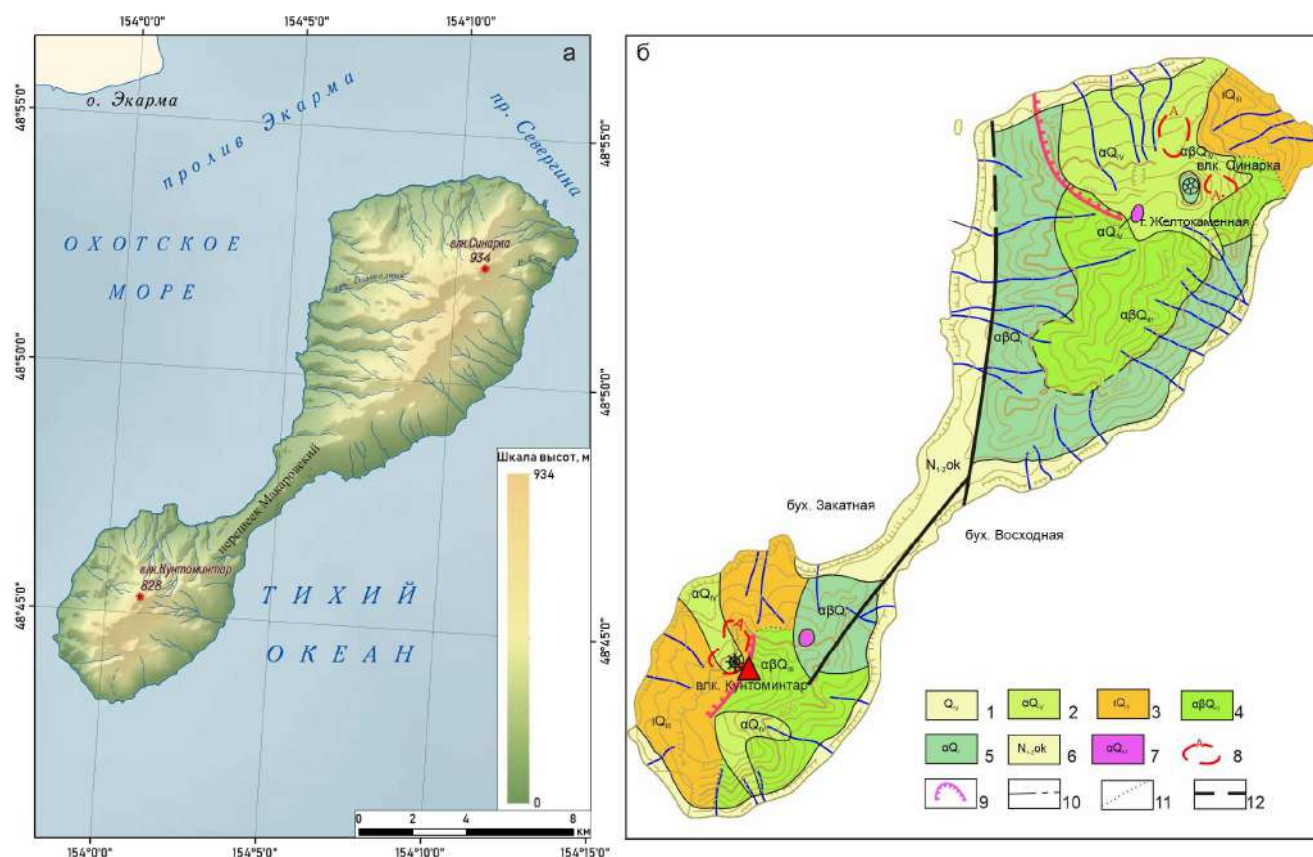


Рисунок 2.18. – Остров Шиашкотан: общее положение (а) и геологическое строение по [Государственная геологическая карта ..., 2001а] (б).

1. Морские и аллювиальные пески, гелечники, валунники (Q_{IV}); 2. Андезиты, андезибазальты (Q_{IV}); 3. Игнимбриты, спекшиеся туфы и пемзы дацитов (Q_{III}); 4. Андезибазальты, туфы базальтов (Q_{III}); 5. Андезиты, базальты (Q_I); 6. Базальты, андезиты, андезибазальты (округловская свита) (N_{1-2}); 7. Экструзии андезитов (Q_{IV}); 8. Границы площадей гидротермально измененных пород и их индекс: А – аргиллизиты; 9. Уступы тектонических кальдер;
10. Границы между разновозрастными комплексами достоверные и предполагаемые;
11. Границы между фациально разными образованиями одного возраста;
12. Разломы неустановленной морфологии достоверные и предполагаемые

Основными морфологическими структурами острова являются два многоцентровых вулканических массива среднего плейстоцена-голоцена Синарка и Кунтоминтар. Северо-восточная часть острова образована вулканическим массивом Синарка шириной до 8 км, юго-западная – вулканом Кунтоминтар с диаметром постройки не более 6 км (см. Рисунок 2.18). Центральную зону занимает узкий (1 км) перешеек Макарова. Общая площадь острова 122 км².

В строении четвертичных вулканов 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.

Фундамент вулканов обнажается узкой полосой вдоль Тихоокеанского берега и на перешейке Макарова. Наиболее древние отложения острова [Стратула, 1968ф] представлены, в основном, средне- и грубообломочными туфами с прослойками тонкодисперсного туфогенного материала и существенным содержанием лавовых потоков в нижней и верхней части разреза. В средней части разреза, местами и в кровле, встречаются осадочно-пирокластические и пирокласто-осадочные прослойки, сложенные алевритовой и песчанистой, реже гравелитовой фракциями. Неогеновый (?) фундамент состоит из пород от базальтового до андезитового состава.

На территории острова широко распространены дайковые комплексы, обнажающиеся в морских обрывах в пляжной зоне и иногда в море, на расстоянии до 100-150 м от берега. 30 % от общего количества составляют дайки базальтового состава, 55 % – андезибазальтового и 15 % – андезитового. Внедрение даек произошло после смятия в складки толщ фундамента острова и до начала извержений вулканов Синарка и Кунтоминтар [Стратула, 1968ф].

Развитие четвертичного вулканизма о. Шиашкотан происходило на фоне интенсивных тектонических и вулcano-тектонических движений, фиксированных радиальными и секторными разломами, вдоль которых сосредоточена современная гидротермальная активность [Мархинин, Стратула, 1966]. На склонах вулканов и в береговой зоне разгружаются термальные воды, характеризующиеся различными физико-химическими показателями и химическим составом, которые впервые исследовались в 1960-1970 гг. [Барабанов, 1976ф; Мархинин, Стратула, 1977]. В этот же период в пределах острова были выделены две гидротермальные системы: Северо-Шиашкотанская и Кунтоминтарская, оценена их тепловая мощность [Барабанов, 1976ф]. В ходе экспедиционных работ, проведенных в летний период 2011, 2016, 2017, 2020 и 2022 гг., диссертантом с коллегами были исследованы все термальные поля и источники острова. Частично полученные материалы по геохимии термальных вод и газов представлены в публикациях [Калачева и др., 2014; Калачева, Котенко, 2014; Kalacheva et al., 2015].

Вулкан Синарка. Массив Синарка, вытянутый субмеридионально на 11 км, при ширине 5-8 км, состоит из 20 лавовых стратовулканов и эффузивных куполов разной степени сохранности. Действующим является существенно лавовый стратовулкан Синарка [Новейший..., 2005]. В истории формирования вулкана выделены три этапа [Стратула, 1968ф]. На начальном этапе была сформирована первая сомма вулкана, второй закончился образованием вершинного эксплозивного кратера. На третьем этапе в северо-восточной части эрозионной депрессии, сформированной в результате мощных обвалов эксплозивного кратера, возник внутренний

конус, частично разрушенный последующими направленными взрывами. Этот этап завершился выжиманием центрального экструзивного купола в 1987 г. и выбросами раскаленных лавин [Горшков, 1967]. В настоящее время купол, который является наивысшей точкой острова (934 м), интенсивно дегазирует, на вершине и северо-западном склоне расположены многочисленные фумаролы (Рисунок 2.19) с температурой на устье до 440°C [Taran et al., 2018]. С вершины купола на западную сторону опускается короткий и широкий лавовый поток (Рисунок 2.19б).

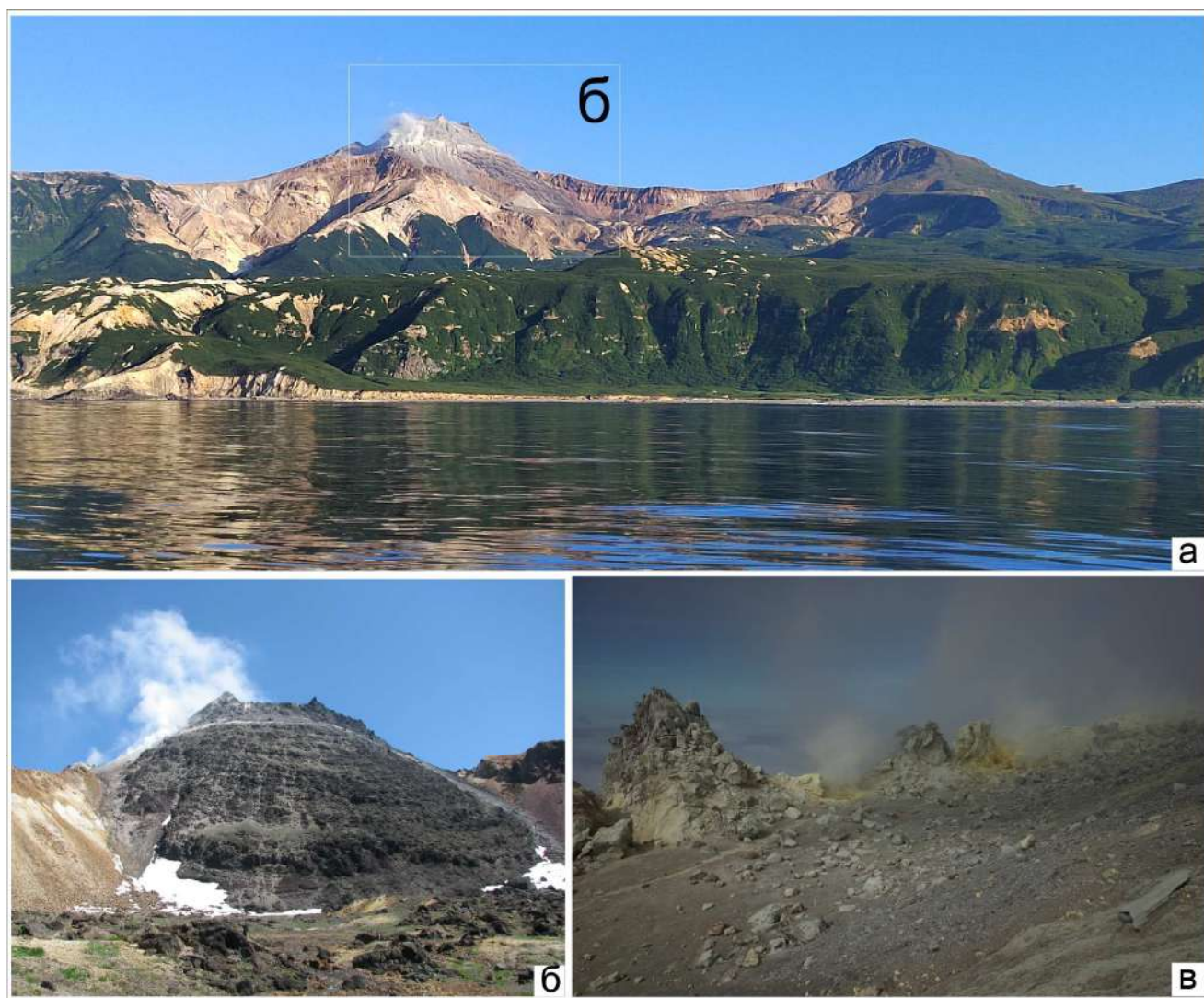


Рисунок 2.19. – Вид на вулкан Синарка с западной стороны (а) и его экструзивный купол с проявлениями фумарольной деятельности (б, в).

Автор фото (в) -О. Чаплыгин

Согласно [Горшков, 1967] в лавах древней постройки вулкана Синарка преобладают двупироксеновые андезибазальты, иногда с оливином во вкрапленниках, встречаются базальты. Спекшиеся туфы имеют андезитовый состав с видимыми обломками плагиоклаза и гиперстена, реже — авгита. В составе молодого конуса и экструзивного купола преобладают двупироксеновые андезиты (Таблица 2.6). Среди темноцветных вкрапленников преобладает гиперстен.

Таблица 2.6. – Химический состав пород вулканов Синарка и Кунтоминтар (мас. %) [Стратула, 1968ф]

	Синарка				Кунтоминтар	
	Древняя постройка			экструзивный купол	борт кальдеры	внутренний конус
	базальт	андези-базальт	андезит	андезит	андезит	
SiO ₂	47.5	55.9	58.77	58.74	58.40	60.14
TiO ₂	1.05	0.72	0.61	1.00	0.84	0.91
Al ₂ O ₃	21.18	17.22	16.87	16.73	16.6	16.91
Fe ₂ O ₃	5.18	4.11	4.12	4.27	4.25	3.28
FeO	5.86	4.59	2.96	3.86	3.99	4.1
MnO	0.27	0.21	0.15	0.23	0.27	0.26
MgO	3.95	3.86	3.59	3.38	3.5	2.59
CaO	11.6	8.13	6.62	7.46	7.08	7.06
Na ₂ O	1.65	3.55	2.92	3.12	3.44	3.62
K ₂ O	следы	0.86	1.38	1.01	0.64	0.66

Вулкан Кунтоминтар. Массив Кунтоминтар имеет в плане овальную форму, вытянутую на северо-восток, размером 9×6 км и состоит из 9-10 вулканических построек. Центральное положение занимает существенно пирокластический стратовулкан [Новейший..., 2005] высотой 828 м (см. Рисунок 2.18). В истории развития вулкана также выделяются три крупных этапа [Стратула, 1968ф], результатами которых стало формирование внешней соммы, двух кальдер, а также современного пирокластического конуса. Внешняя сомма практически полностью разрушена ледниковой эрозией. С образованием крупной внутренней кальдеры (вторая сомма) диаметром 4-4.5 км связаны игнимбриты, широким плащом покрывающие северный участок массива и выступающий в Охотское море мыс Гротовый [Горшков, 1967]. Гора Пирамидальная, возвышающаяся на берегу, представляет собой остатки гребня кальдеры. На следующем этапе развития вулкана внутренний конус целиком заполнил эту кальдеру.

Активность вулкана Кунтоминтар в голоценовый период проявилась в возникновении нескольких кратеров в вершинной части. С эксплозивной деятельностью одного из них связано возникновение пирокластического конуса, проявляющего в настоящее время активную фумарольную деятельность (Рисунок 2.20). В этот же период произошло образование котловины-кальдеры в западной части постройки вулкана. В ее формировании, помимо ледниковой эрозии и вулcano-тектонических опусканий, существенную роль сыграли направленные взрывы одного из кратеров вершинной кальдеры.



Рисунок 2.20. – Вулкан Кунтоминтар: вид с запада, на переднем плане г. Пирамидальная (а); кратер вулкана (б) и центральный серный купол с фумаролами в кратере (в)

Пирокластика вулкана представлена в основном двупироксеновыми андезитами (см. Таблица 2.6) со вкрапленниками плагиоклаза (лабрадор), из темноцветных минералов преобладает гиперстен и авгит [Горшков, 1967].

Термальные поля с ASC-типом вод. На острове широко развита гидротермальная деятельность, однако ультракислые воды разгружаются только на северо-западном склоне вулкана Синарка (источники Агломератовые) и в кратере вулкана Кунтоминтар (Рисунок 2.21). Координаты точек отбора и их физико-химические параметры показаны в Таблице 2.7.

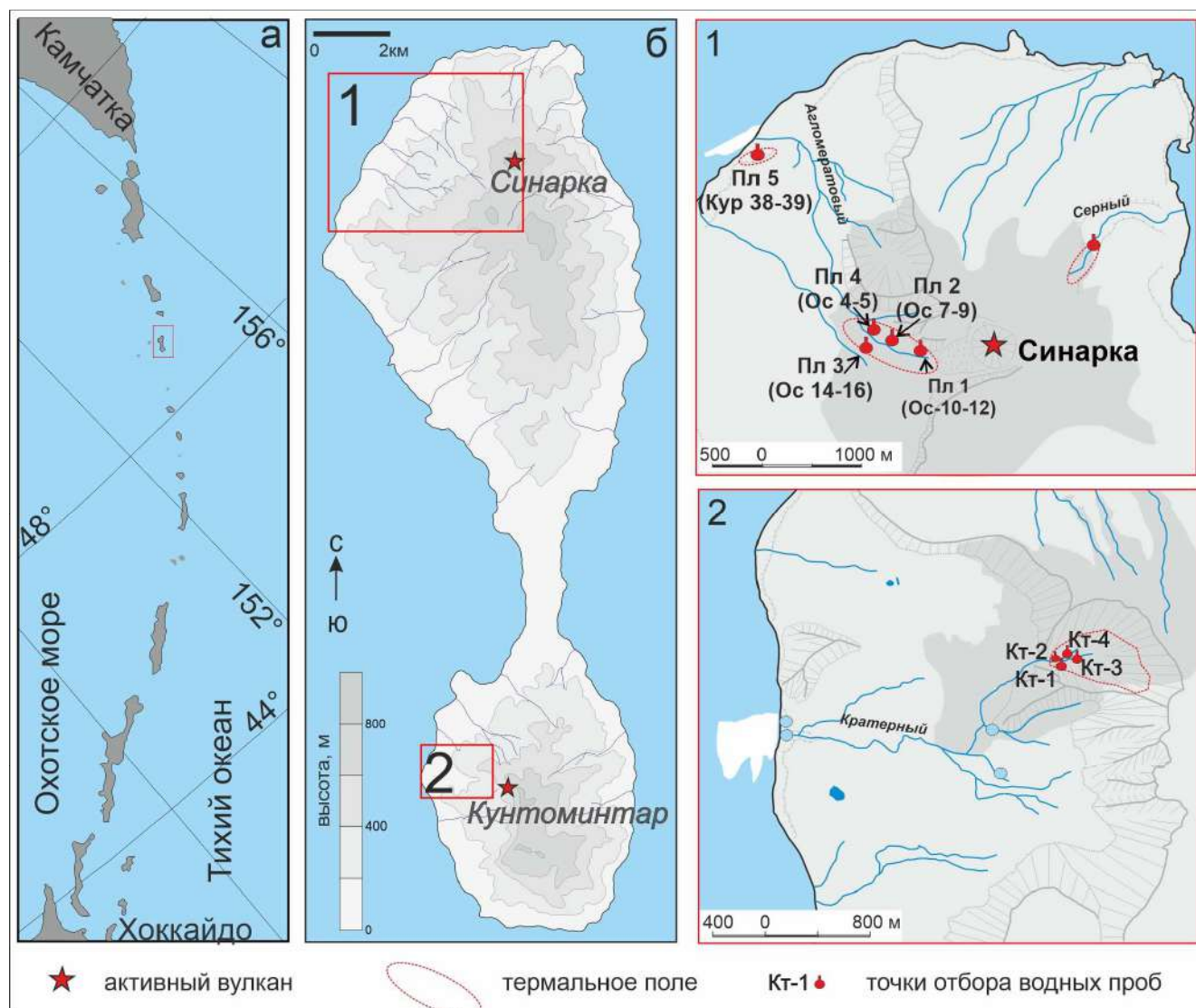


Рисунок 2.21. – Положение о. Шикотан в Курильской дуге (а); схема расположения термальных полей вулканов Синарка и Кунтоминтар (б): термальные площадки влк. Синарка (1); термальное поле в кратере влк. Кунтоминтар (2). Шифры водных проб соответствуют Таблице 2.7

Таблица 2.7. – Координаты точек отбора и их физико-химические параметры (Источники Агломератовые и термопроявления кратера вулкана Кунтоминтар)

Шифр	Место отбора	координаты		Т, °С	рН _{лаб}	Eh, мВ	М, г/л
		с.ш.	в.д.				
Источники Агломератовые (даты отбора проб указаны рядом с номерами термальных площадок)							
Ос-10	Площадка 1 (28.07.2022 г.)	48°52.489'	154°10.218'	39.2	2.87	251	5.4
Ос-11		48°52.489'	154°10.218'	38.2	2.81	241	5.3
Ос-12		48°52.489'	154°10.218'	33.9	2.83	247	4.7
Ос-7	Площадка 2 (28.07.2022 г.)	48°52.667'	154°10.114'	35.0	2.69	315	4.7
Ос-8		48°52.670'	154°10.111'	34.4	2.83	297	4.7
Ос-9		48°52.678'	154°10.104'	34.6	2.79	304	4.8
Ос-14	Площадка 3 (28.07.2022 г.)	48°52.690'	154°10.007'	39.0	2.82	254	5.4
Ос-15		48°52.690'	154°10.007'	38.8	2.79	268	5.4
Ос-16		48°52.685'	154°10.005'	39.9	2.69	416	5.4
Ос-4	Площадка 4 (28.07.2022 г.)	48°52.831'	154°10.037'	43.2	2.36	175	2.8
Ос-5		48°52.830'	154°10.042'	46.4	2.45	173	3.1
Кур-38	Площадка 5 (20.07.2020 г.)	48° 53.963'	154°10.039'	14.5	2.9	164	2.2
Кур-39		48° 53.955'	154°10.053'	14.3	2.9	179	2.2
Термопроявления кратера вулкана Кунтоминтар (дата отбора 27.07.2016 г.)							
КТ-1	источник	48°45.526'	154°00.782'	76.1	2.10	314	7.8
КТ-2	Сток с фумаролы	48°45.534'	154°00.816'	94.1	1.49	342	7.8
КТ-3	Термальный ручей 1	48°45.537'	154°00.762'	25.2	2.40	216	4.4
КТ-4	Термальный ручей 2	48°45.550'	154°00.770'	29.4	2.30	273	7.1

Источники Агломератовые. Термальные площадки с разгрузками ультракислых вод Cl-SO_4 состава находятся на западном склоне вулкана Синарка и объединяются в термальное поле Центрального экструзивного (ЦЭК) (см. Рисунок 2.21). Первые три площадки расположены по бортам истока руч. Агломератовый, имеющим различную крутизну (от 5-6° до 40°). Площадка 1 находится у подножия экструзивного купола (Рисунок 2.22а), на высоте 500 м над уровнем моря, в полосе размером 20×50 м. В 250-300 м к северо-востоку от этой площадки, на правом пологом борту промоины глубиной около 10 м, расположена Площадка 2 (Рисунок 2.22б). Ниже по течению, на левом крутом склоне руч. Агломератовый, находится Площадка 3 (Рисунок 2.22в).

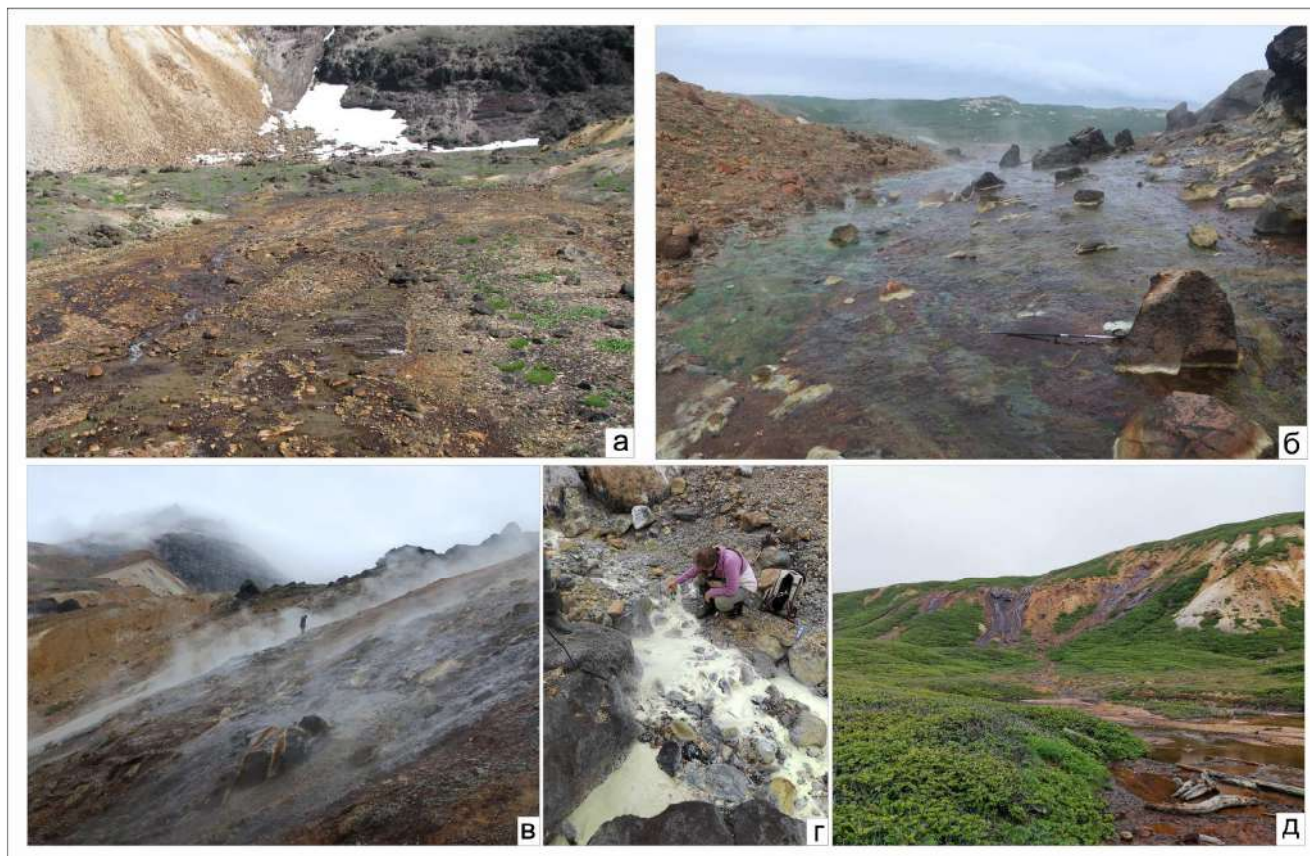


Рисунок 2.22. – Термальные площадки ЦЭК: Площадка 1 (а); Площадка 2 (б); Площадка 3 (в); Площадка 4 (г); общий вид на Площадку 5 (д)

Все зоны разгрузки покрыты плащами гидроокислов железа мощностью от 1 до 10 см. Сквозь небольшие проколы в плаще под напором вытекает термальная вода, иногда образуя фонтанчики высотой до 10 см. Руслу формирующихся на площадках термальных ручейков покрыты термофильными водорослями ярко-зеленого цвета. Судя по площади распространения измененных пород и выцветов солей на площадках, можно предположить, что выходов термальных вод раньше было значительно больше. Температура вод, разгружающихся на указанных площадках, варьирует от 37°C до 52°C, значения pH – от 2.6 до 3.2, диапазон Eh составляет от +230 до +270 мВ. Площадка 4 расположена ниже основной зоны разгрузки, в устье безымянного притока руч. Агломератовый. Здесь находятся 2 отдельных источника, сток из которых формирует единый ручей с общим дебитом ~2 л/с. Разгрузка термальных вод на поверхности сопровождается интенсивным осаждением аморфной серы (Рисунок 2.22г). Температура наиболее горячего источника составляет 46.4°C, pH = 2.45, минерализация 3.1 г/л.

Стоки с термальных площадок попадают в холодный пресный исток руч. Агломератовый, увеличивая его расход в 3 раза и обогащая минеральными компонентами. На более низких отметках ручей принимает воды еще нескольких притоков, сформированных выходами минерализованных (до 1.5 г/л), кислых (pH = 3.5), относительно холодных (T = 10-12°C) вод.

Термальная Площадка 5 (Рисунок 2.22д) находится на значительном расстоянии от основной зоны разгрузки, в устьевой зоне руч. Агломератовый на берегу Охотского моря (см. Рисунок 2.20). На левом борту, формирующем долину ручья, на высоте 22-25 м расположены около 10 источников, сток из которых образует три ручья, сливающихся в единый поток. Температура воды в источниках достаточно низкая ($14-16^{\circ}\text{C}$), $\text{pH} = 2.9$, а минерализация достигает 2.4 г/л.

Кратер вулкана Кунтоминтар. В активном кратере термопроявления представлены многочисленными выходами парогазовых струй и термальными источниками, сформированными вдоль русла одного из истоков руч. Кратерный (см. Рисунок 2.21, Рисунок 2.23).



Рисунок 2.23. – Кратер вулкана Кунтоминтар: общий вид (а); фумарола у уреза воды (б); термальные источники (в-д). Автор фото (д) – Т. Котенко

Разделение донных фумарол на отдельные участки контролируется расчленением рельефа руслами ручьев, врезанными на глубину более 2 м. Часть парогазовых выходов находится в центральной части дна кратера, другая расположена на склоне левого борта кратера на разной высоте (Рисунок 2.23а). Разгрузка сопровождается обильным отложением серы, формирующей

постройки разной формы. Температура газов фумарол по состоянию на июль 2016 г. не превышает 220°C [Taran et al., 2018]. Некоторые выходы находятся в руслах временных водотоков (Рисунок 2.23б). В результате смешения парогазовой смеси с поверхностными водами образуются термальные минерализованные ручейки с ультракислой водой сульфатно-хлоридного состава и температурой до 96°C. (Таблица 2.7).

Выходы термальных вод ASC-состава также сконцентрированы вблизи истоков дренирующего ручья (см. Рисунок 2.21). Количество и расположение источников непостоянно, изменения связаны с миграцией истоков ручья в ответ на многочисленные оползневые процессы, происходящие в кратере (Рисунок 2.23). В целом здесь распространены ультракислые (pH 1.5-1.9) горячие (до 80°C) выходы с небольшими дебитами (<0.3 л/с) и минерализацией до 7.7 г/л. Значение Eh составляет от +320 до +340 мВ.

2.3.3. Вулкан Пик Палласа (о. Кетой)

Вулкан Пик Палласа (47°20.627' с.ш. 152°28.764' в.д.) является молодым активным конусом, расположенным в атрио кальдеры древнего вулкана-острова Кетой (Рисунок 2.24), находящегося в центральной части Курильской дуги. Согласно [Горшков, 1967], формирование острова произошло в конце верхнего плиоцена – раннего плейстоцена в виде единого палеовулкана Кетой. Первый этап развития вулканической деятельности закончился образованием кальдеры диаметром не менее 5 км. Дальнейшее формирование острова связано с образованием вулканических построек: стратовулкана и экструзивных куполов, сросшихся в единый вулканический массив. По данным [Новейший..., 2005], насчитывается не менее семи построек возрастом от верхнего плейстоцена до современного, разрушенных крупными сейсмотектоническими обвалами.

Площадь острова составляет около 70 км², в плане он имеет форму окружности диаметром 10 км². Наивысшей точкой острова (1172 м) является вершина одной из построек вулкана Кетой в северо-западной части острова (см. Рисунок 2.24а). В центральной части острова располагается молодая кальдера, большая часть которой занята пресным холодным оз. Малахитовое (см. Рисунок 2.24б), имеющим площадь водного зеркала ~5 км² и глубину до 110 м [Козлов, 2015]. Вода озера относится к Na-Ca-HCO₃ типу, характерному для холодных поверхностных вод Курильских островов [Калачева и др., 2018]. Сток из озера осуществляется в южном направлении руч. Сточный. К северо-востоку от озера возвышается молодой усеченный конус вулкана Пик Палласа. Последнее зафиксированное извержение здесь произошло в 1924 г. [Горшков, 1967]. В настоящее время вулкан Пик Палласа характеризуется мощной фумарольной деятельностью, сосредоточенной на северо-восточном склоне конуса, на высотах 700-880 м над уровнем моря.

Размеры фумарольного поля составляют примерно $180 \times 400 \text{ м}^2$. В его нижней части находятся парогазовые выходы с температурой от 95°C до 440°C , в верхней части расположены высокотемпературные фумаролы (до 720°C) (по состоянию на июль 2016 г.). Жерла фумарол с температурой $<150^\circ\text{C}$ инкрустированы элементарной серой; некоторые серные конусы достигают высоты до 2 м. В нижней части фумарольного поля присутствуют серные башни и затвердевшие потоки серы шириной 0.5-1 м и протяженностью до 100 м [Taran et al., 2018].

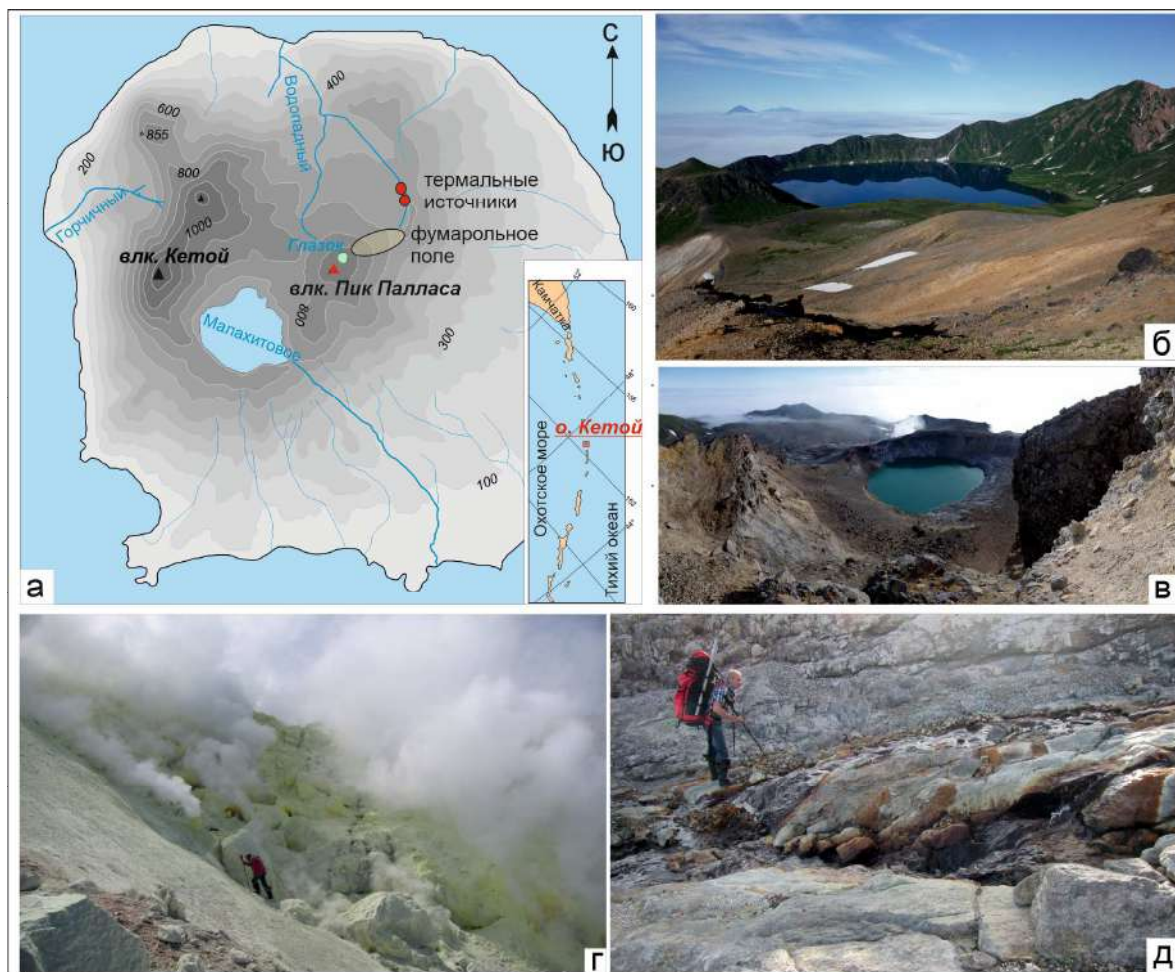


Рисунок 2.24. – Схема расположения вулкана Пик Палласа и термальных источников о. Кетой (а); оз. Малахитовое (б); оз. Глазок (в); фумарольное поле вулкана Пик Палласа (г); кислые ручьи с отложениями гидроокиси железа (д). Автор фото – О. Чаплыгин (б, в), Н. Малик (г, д)

В кратере вулкана находится оз. Глазок (см. Рисунок 2.24в) овальной формы, размерами $260 \times 300 \text{ м}$, с расширением в северной части. Стенки кратера с трех сторон обрывистые, отвесно поднимаются над водой на высоту от 30 до 150 м. С южной стороны возможен спуск к озеру по пологому склону. Глубина озера в центральной части превышает 45 м [Козлов, 2015], объем воды составляет приблизительно $8 \times 10^7 \text{ м}^3$. Вода озера ультракислая ($\text{pH} = 2.4$), но холодная (12°C) (по состоянию на июль 2016 г.), а по составу – сульфатная кальциевая с минерализацией 1.5 г/л [Калачева и др., 2018]. Питание озера осуществляется за счет атмосферных осадков и мелких ручьев, стекающих со стенок кратера. Видимого стока нет, водный баланс озера поддерживается

испарением с поверхности и фильтрацией сквозь отложения конуса. В постройке древней кальдеры доминируют базальты и андезибазальты, состав современных лав Пика Палласа – двупироксеновый андезит [Горшков, 1967].

На северном склоне конуса Пик Палласа, ниже fumarольного поля, в нескольких разветвленных оврагах из трещин в андезитах происходит разгрузка кислых ($pH = 3.5$) сульфатно-хлоридных вод с температурой $14^{\circ}C$. Дальнейшее описание приводится в соответствии с [Барабанов, 1976ф]. Разгрузка вод сопровождается отложением гидроокислов железа (см. Рисунок 2.24д). На берегах основного истока, на несколько наклонной террасе, сохранилась крупная залежь лимонита длиной 600 м, шириной 200 м и средней мощностью 10 м. Лимонит в залежи – красновато-бурого и буровато-желтого цветов, грубослоистый, местами с примесью гальки и щебня, в связи с чем имеет вид конгломерата и брекчии.

2.3.4. Вулканы Берга и Три сестры (о. Уруп)

Остров Уруп, один из наиболее крупных в Курильской островной дуге, расположен в ее южной части. Он имеет площадь 1430 км^2 , вытянут на 115 км с юго-запада на северо-восток при максимальной ширине $\sim 20 \text{ км}$ в центральной части (в районе расположения вулканов группы Колокол) (Рисунок 2.25).

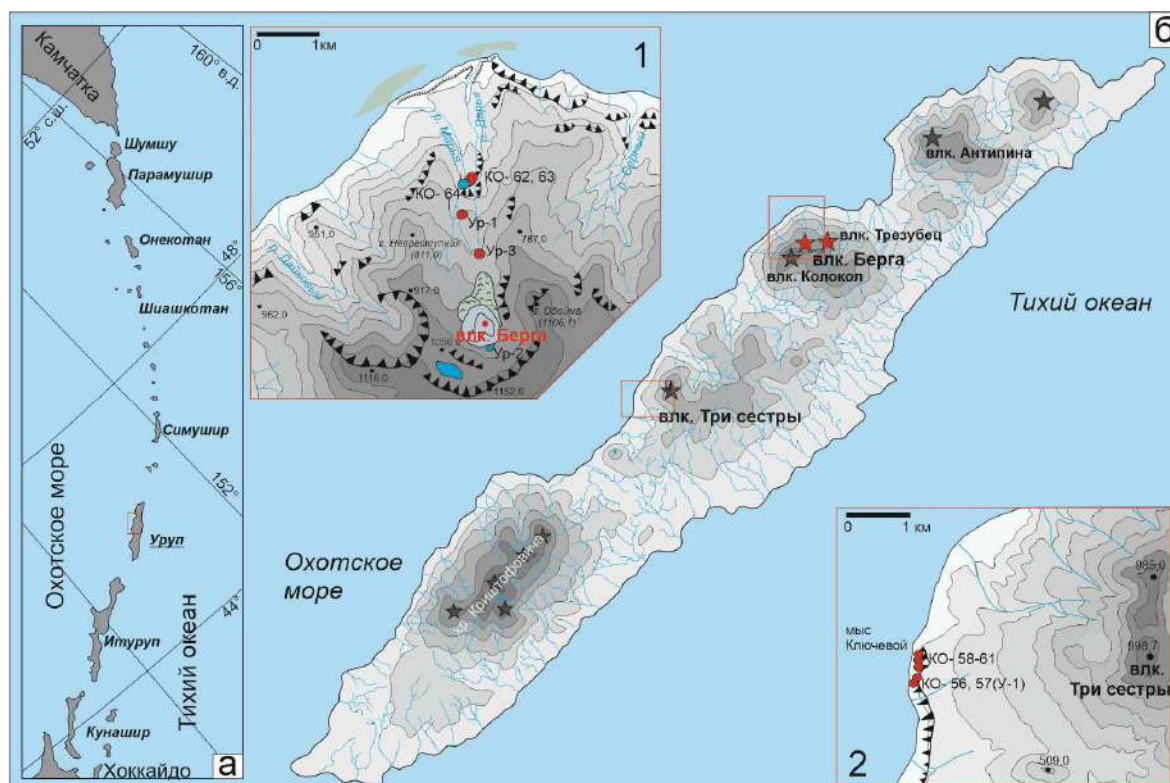


Рисунок 2.25. – Курильская островная дуга (а) и основные морфоструктуры о. Уруп (б). На врезках показаны схемы расположения точек опробования вулкана Берга (1) и вулкана Три Сестры (2). Шифры точек опробования соответствуют Таблице 2.8 и Таблице 2.9

Таблица 2.8. – Номера отобранных проб, координаты и основные параметры опробованных проявлений Вулкан Берга (дата отбора 05-07.08.2017 г.) [Калачева и др., 2021б]

Проба	Место отбора	Координаты		Т, °С	pH _{лаб}	Eh, мВ	М, г/л
		с. ш.	в. д.				
КО-62	ист. Марьинские 1	46°04.67'	150°03.78'	22.2	3.12	195	2.4
КО-63	ист. Марьинские 2	46°04.74'	150°03.75'	25.2	3.11	194	2.5
КО-64	р. Марья (под водопадом)	46°04.72'	150°03.74'	15.8	3.57	165	1.4
Ур-01*	ист. Марьинские 3 (выше водопада)	46°04.33'	150°03.41'	31.0	3.15	-	2.4
Ур-02*	воронка взрыва у экструзивного купола	46°03.27'	150°04.01'	15.0	3.58	-	0.1
Ур-03*	ист. Серный	46°04.05'	150°03.56'	39.3	3.07	-	2.3
Примечание: - нет данных; *отбор проб – И. Чаплыгин							

Таблица 2.9. – Номера отобранных проб, координаты и основные параметры опробованных проявлений вулкана Три сестры (мыс Ключевой) (дата отбора 04.08.2017 г.) [Калачева и др., 2021б]

Проба	Место отбора	Координаты		Т, °С	pH _{лаб}	Eh, мВ	М, г/л
		с. ш.	в. д.				
КО-56	источник	45°55.38'	149°51.00'	27.3	2.56	244	1.1
КО-57	источник	45°55.40'	149°51.04'	30.2	2.43	253	1.3
КО-58	источник	45°55.56'	149°51.06'	39.3	2.29	270	1.7
КО-59	источник	45°55.56'	149°51.06'	33.4	2.83	235	1.6
КО-60	источник	45°55.52'	149°51.05'	45.3	2.31	270	1.9
КО-61	источник	45°55.49'	149°51.05'	45.0	2.78	241	1.9
Примечание: н.о. – не определялось.							

Согласно результатам К-Аг датирования, наиболее древними отложениями на острове являются позднемиоцен-раннеплиоценовые вулканогенно-осадочные породы рыбаковского андезитового вулканического комплекса [Ковтунович и др., 2004]. Наземный вулканизм проявился здесь во второй половине среднего – первой половине верхнего плейстоцена. В этот период сформировалась цепь вулканических аппаратов линейно-гнездового типа, сложенных андезитами и андезибазальтами. Вулканические хребты, ориентированные вдоль острова, являются его основным водоразделом. Постройки вулканов Колокол, Берга, Трезубец, Веселый,

Три Сестры, относятся к позднеплейстоцен-голоценовому периоду развития острова (Рисунок 2.26). Сложены они породами от базальтов до андезитов, а действующими и потенциально активными являются вулканы Берга, Трезубец и Колокол (Таблица 2.10) [Новейший..., 2005]. На склонах и у подножий голоценовых вулканов находятся выходы различных по химическому составу и температуре термальных вод.

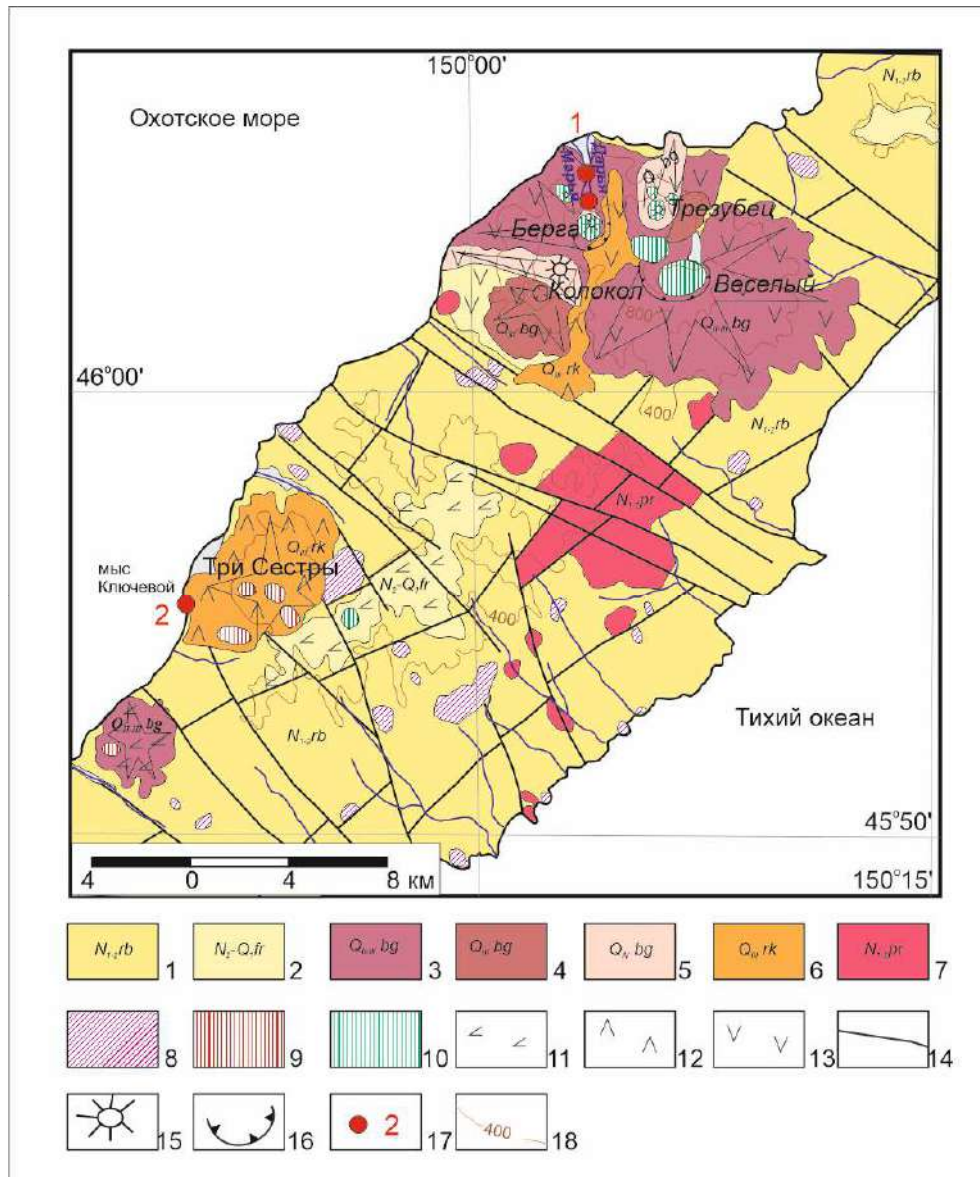


Рисунок 2.26. – Фрагмент Государственной геологической карты (листы L-56-XIII, L-55-XVIII) острова Уруп

1 – Рыбаковская свита (туфы и лавы базальтов, андезибазальтов, туфопесчанники, гравелиты); 2 – фрегатская толща (лавы, брекчиевые лавы и туфы); 3-5 – богатыревский вулканический комплекс; 6 – роковская свита (пемзовые туфы, туффиты); 7 – интрузии кварцевых диоритов; 8 – субвулканические образования разного состава; 9-10 – экструзии андезитов; 11 – базальты, андезибазальты; 12 – дациты, дациандезиты; 13 – андезиты; 14 – разломы; 15 – вулканические конуса; 16 – граница кальдеры; 17 – термальные источники; 18 – изолинии

Таблица 2.10. – Химический состав четвертичных вулканических пород (%)

Место отбора	вулкан Берга		вулкан Три Сестры	
Возраст	$Q_{II-IIIb}^{1-2}$	Q_{Hb}^{4-5}	Q_{IIIrk}	Q_{IIIrk}
Порода	андезит	андезит	андезибаазальт	андезит
SiO ₂	59.06	61.68	55.71	60.43
TiO ₂	0.68	0.57	0.41	0.53
Al ₂ O ₃	17.07	17.61	20.04	17.94
Fe ₂ O ₃	3.79	3.75	3.92	4.82
FeO	3.74	3.30	4.31	2.59
MnO	0.16	0.19	0.12	0.14
MgO	3.08	2.95	1.37	2.34
CaO	6.96	6.99	10.26	5.97
Na ₂ O	3.29	2.12	2.98	3.70
K ₂ O	0.93	0.98	0.63	0.84
P ₂ O ₅	0.11	–	0.31	–
Sum	99.80	100.61	100.26	99.88
Источник	[Авдейко и др., 1992]	[Федорченко и др., 1989]	[Федорченко и др., 1989]	[Горшков, 1967]

Уруп – один из наименее изученных Курильских островов в гидрохимическом плане. Отдельные сведения о химическом составе термальных вод и их краткое описание приводятся в фондовом отчете [Голубовский, 1963ф] и в монографии [Мархинин, Стратула, 1977]. Ультракислые ($pH < 3$) термальные воды SO₄-Cl типа разгружаются на западном склоне действующего вулкана Берга и у подножия потухшего вулкана Три Сестры, в районе мыса Ключевой (см. Рисунок 2.25). В августе 2017 г. сотрудниками ИВиС ДВО РАН, включая автора, было выполнено обследование этих источников, по результатам которого в работе [Калачева и др., 2021б] впервые приведено их геохимическое описание, дана оценка гидротермального выноса магматических (Cl и S) и породообразующих компонентов кислыми термальными водами. Результаты этого исследования с изменениями и дополнениями легли в основу данного раздела.

Геолого-морфологическая и гидрологическая характеристика вулканов Берга и Три Сестры. Вулкан Берга находится на западном берегу острова и занимает центральную позицию в группе вулкана Колокол. По своему строению относится к типу Сомма-Везувий. В настоящее

время частично разрушенная сомма вулкана образует открытый на северо-запад амфитеатр полукальдеры диаметром ~2 км и высотой гребней до 1150 м. Дно кальдеры занимает экструзивный купол, сложенный грубообломочными пирокластическими отложениями с прослоями коротких лавовых потоков (Рисунок 2.27а, б) [Горшков, 1967].



Рисунок 2.27. – Вулкан Берга: вид с правого борта кальдеры на экструзивный купол (а); экструзивный купол (б); кратер с активной парогазовой деятельностью (в-г).

Автор фото (в, г) – Р. Кампион

Площадь основания купола составляет 0.6 км^2 , относительное превышение над дном кальдеры – 250-300 м. В южной части плоской вершины купола расположен взрывной кратер (см. Рисунок 2.27в). В его восточной части есть колодец глубиной ~50 м и диаметром ~100 м. На крутых стенках колодца сосредоточены все активные фумаролы вулкана [Taran et al., 2018]. В историческое время извержения вулкана происходили в 1845-1846, 1946, 1951-1952 гг. В ходе зимнего извержения 1951-1952 гг. мощность выпавшего пепла в окрестностях вулкана достигала 10-20 см [Горшков, 1967]. Усиление фумарольной активности и слабые фреатические взрывы наблюдались в 1970, 1973 гг. и в июле-августе 2005 г. [Рыбин и др., 2017].

Постройка вулкана Берга сформирована отложениями богатырского комплекса верхнеплейстоценового и голоценового возраста, преимущественно андезитового состава.

Экструзивный купол представлен также андезитами. Фундаментом вулкана служат отложения рыбаковской свиты (N_{1-2rb}), представленные осадочно-вулканогенными и вулканогенными породами основного и среднего состава (базальты, андезибазальты, андезиты и дациандезиты) [Государственная..., 2001б] (см. Рисунок 2.26, Таблица 2.10).

Потухший вулкан Три Сестры расположен на западном побережье в центральной части острова (см. Рисунок 2.25). Вулканический массив представляет собой короткий хребет, вытянутый в северо-восточном направлении и значительно расчлененный эрозионными долинами. Вершинная часть представлена тремя разрушенными конусами. На западном склоне южного конуса, на высоте ~600 м, имеется взрывная воронка диаметром ~600 м, вмещающая в центральной части экструзивный купол относительной высотой до 100 м. Северо-западная часть воронки занята потухшим сольфатарным полем площадью около 0.05 км² («Старое сольфатарное поле» на Рисунке 2.25 (врезка 2)). Период деятельности вулкана Три Сестры относится к позднему плейстоцену – раннему голоцену [Горшков, 1967]. Вулкан сложен лавами дациандезитов и андезитов, перемежающимися горизонтами рыхлых пемзовых брекчий и маломощными прослоями пемзовых туфов в нижней части разреза [Государственная..., 2001б]. По химическому составу породы вулканов Берга и Три Сестры схожи. Для них характерна низкая титанистость (0.4-0.6 %) и магнезиальность (<3 %), существенно натриевая специализация. Среднее соотношение $K_2O/Na_2O < 0.3$ (Таблица 2.10).

Термопроявления вулкана Берга. Постройка вулкана Берга вмещает гидротермальную систему, поверхностные проявления которой представлены теплыми источниками, разгружающимися на разном удалении от экструзивного купола [Калачева и др., 2021б]. Расположение точек отбора водных проб показано на Рисунке 2.25, координаты источников и основные полевые замеры представлены в Таблице 2.8.

Непосредственно у северного подножия вулкана, на водораздельной площадке истоков рек Марья и Дарья, дренирующих кальдеру, расположен первый термальный источник (Рисунок 2.25, т. Ур-3). Даже в тумане (Рисунок 2.28а) он заметен с большого расстояния благодаря желтой окраске осадка, состоящего из аморфной серы, выпадающей при выходе вод на поверхность. Дебит источника не превышает 6-7 л/с. Температура воды составляет 39.3°C, pH = 3.07.

Ниже по течению, в крутых бортах истоков обеих рек, на высоте до 1-3 м от уреза воды находятся источники, формирующие многочисленные ручейки, стекающие в основные русла рек (Рисунок 2.28б). Выход термальных вод на поверхность сопровождается интенсивным осадкообразованием железосодержащих минералов, формирующих каскады охристого цвета. Расходы термальных ручьев колеблются от 2 до 10 л/с, pH ~ 3.1-3.3, температура варьирует от 24°C до 31°C.



Рисунок 2.28. – Источники вулкана Берга: Серный (т. Ур-3) (а); Марьинские ист. выше водопада (б); водопад на р. Марья с расположением одного из источников (в); источник крупным планом (г). Автор фото (а, б, в) – И. Чаплыгин

Реки Марья и Дарья в своем среднем течении обрываются 170-метровыми водопадами, у подножия которых из-под лавовых стен выходят термальные источники, по физико-химическим показателям близкие к источникам верхней группы. Источник Марьинский (названия источников приводятся в соответствии с [Барабанов, 1976ф]) расположен на правом берегу одноименной реки (Рисунок 2.25 (врезка 1), т. КО-62, Рисунок 2.27в, г). Его дебит составляет 10-15 л/с, $T = 22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3.1$ и $E_h = 195$ мВ. Сформированный разгрузкой ручей через ~500 м от истока впадает в р. Марья. Разгрузка также сопровождается осаждением железосодержащих минералов, в первую очередь гидроксидов железа (ферригидрит).

В осадках источника Марьинский, впервые для Курильских островов, нами обнаружен железо-оксигидроксисульфатный минерал швертманнит ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [Калачева и др., 2021б]. Осаждение этого минерала из железосодержащих кислых сульфатных вод контролируется pH. Он начинает выпадать в осадок вместе с гидроокислами железа при $\text{pH} > 3$, и более типичен для вод рудников, где и был впервые идентифицирован в начале 1990-х гг.

[Jonsson et al., 2005]. Швертманнит был также обнаружен в осадках термальных источников вулкана Копаяэ (Аргентина) [Agusto, Varekamp, 2016].

Источник Дарьинский расположен также под водопадом на левом склоне ущелья р. Дарья. Линейная разгрузка, состоящая из нескольких отдельных выходов, осуществляется на небольшой площадке шириной 10-12 м, на высоте 15-17 м над урезом воды, из-под осыпных отложений. Согласно [Барабанов, 1976ф], температура воды варьирует от 14.5°C до 26.5°C, pH изменяется от 3.9 до 4.6. Суммарный дебит выходов ~5 л/с.

Частично, термальные воды просачиваются сквозь толщу рыхлых отложений, разделяющих реки, и выходят в пляжной зоне в междуречье в виде нескольких кислых ручьев.

Термопроявления вулкана Три Сестры. Другая группа выходов ультракислых термальных вод находится у западного подножия вулкана Три Сестры, на берегу Охотского моря у мыса Ключевой. Расположение точек отбора водных проб показано на Рисунке 2.25, координаты источников и основные полевые замеры представлены в Таблице 2.9. Источники мыса Ключевой представляют собой линейную разгрузку безнапорных вод протяженностью 380 м в береговом обрыве (Рисунок 2.29), на контакте субгоризонтально залегающих пемзовых брекчий роковской свиты с дислоцированными туффитами рыбаковской свиты (см. Рисунок 2.26) [Государственная..., 2001б].



Рисунок 2.29. – Источники мыса Ключевой: общий вид (а); основная разгрузка (б, в); источник крупным планом (г); каптированный источник (д). Автор фото (в, г)– Ю. Таран

Дебиты отдельных выходов достигают 1-2 л/с, при общей видимой разгрузке 20-30 л/с. Максимальная измеренная температура воды составила 50°C, минимальный измеренный (лабораторный) pH = 2.1. Выход термальных вод на поверхность сопровождается интенсивным отложением светло-желтого осадка, представленного кашеобразной самородной серой. Вдоль всего водного потока развиваются термофильные водоросли. Один из источников (Рисунок 2.25, т. КО-56, Рисунок 2.29д), расположенный в отдалении от основной группы, примерно на 10 м выше остальных выходов, каптирован и используется туристами для купания. Вода источника насыщена растворенными газами, которые выделяются в виде мелких пузырьков на дне и стенках искусственного водоема. Здесь же, у уреза воды, на камнях за счет испарения осаждаются водорастворимые сульфатные соли, преимущественно, бассанит, а также кристаллы самородной серы [Калачева и др., 2021б]. Дно водоема и сток в пляжную зону покрыты серным осадком. В 200 м южнее этого источника по стенке береговых отложений с террасы стекает холодный ручей со кислой водой (pH = 4.2), формирующий протяженный плащ, сложенный ферригидритом.

2.3.5. Вулканы Баранского и Берутарубе (о. Итуруп)

Итуруп – самый крупный остров Курильской гряды. Его длина составляет 203 км, а ширина местами достигает 46 км. На острове широко распространены породы неогенового фундамента [Горшков, 1967]. Наиболее древние отложения представлены вулканическими брекчиями, конгломератами, пропилитизированными лавами и туфами основного, среднего и кислого составов (тебеньковская и куйбышевская свиты (N_1)). Выше по разрезу залегают осадочные и туфогенно-осадочные породы, туфы андезитов, дацитов (рыбаковская, камуйская, парусная свиты (N_1^3 - N^2)) [Мартынов и др., 2005]. Четвертичные вулканогенные образования (лавы, экструзии, пирокластика), варьирующие по составу от базальтов до риолитов, являются продуктами извержений ~50 вулканов, из них 31 сформировались в голоцене, 8 являются в настоящее время действующими [Горшков, 1967]. Постройки вулканов свиваются в несколько протяженных хребтов, соединенных низкими перешейками. Большинство активных вулканов острова характеризуются активной фумарольной и гидротермальной деятельностью. В северной части острова в кальдере Медвежья находится вулкан Кудрявый, на вершине которого расположено одно из наиболее высокотемпературных фумарольных полей Курильских островов. Эмиссия газов с температурой на выходе от 600°C до 940°C осуществляется по трещинам в фумарольных корках в одном из его кратеров [Знаменский и др., 1993]. Гидротермальные системы с горизонтами ультракислых сульфатно-хлоридных вод приурочены к вулканам Баранского, Тебенькова (кратер Мачеха) и Берутарубе. Наиболее полная информация в базе данных диссертанта есть только для вулкано-гидротермальной системы Баранского.

Вулкан Баранского. Вулкан Баранского расположен на Тихоокеанском побережье центральной части острова Итуруп (Рисунок 2.30). Его постройка представляет собой изолированный, сильно усеченный конус высотой 1232 м. Вулкан Баранского возник в позднем плейстоцене в кальдере Кипящая, одной из основных вулканотектонических структур хребта Грозный [Злобин, Знаменский, 1991]. В основании кальдеры лежат вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы плиоцен-нижнечетвертичного возраста, частично перекрытые средне-верхнечетвертичными до современных вулканогенными образованиями [Рычагов и др., 2002]. На первом этапе развития вулкан характеризовался эксплозивно-эффузивной деятельностью, а позднеголоценовые извержения носили эксплозивный характер с образованием воронок взрыва разных размеров. Последнее зафиксированное извержение подобного типа произошло в 1951 г. [Горшков, 1967]. В настоящее время наблюдается сольфатарная деятельность в виде низкотемпературных (около 100°C) парогазовых выходов, расположенных в юго-западном кратере и на вершине вулканического конуса [Таран и др., 1995].

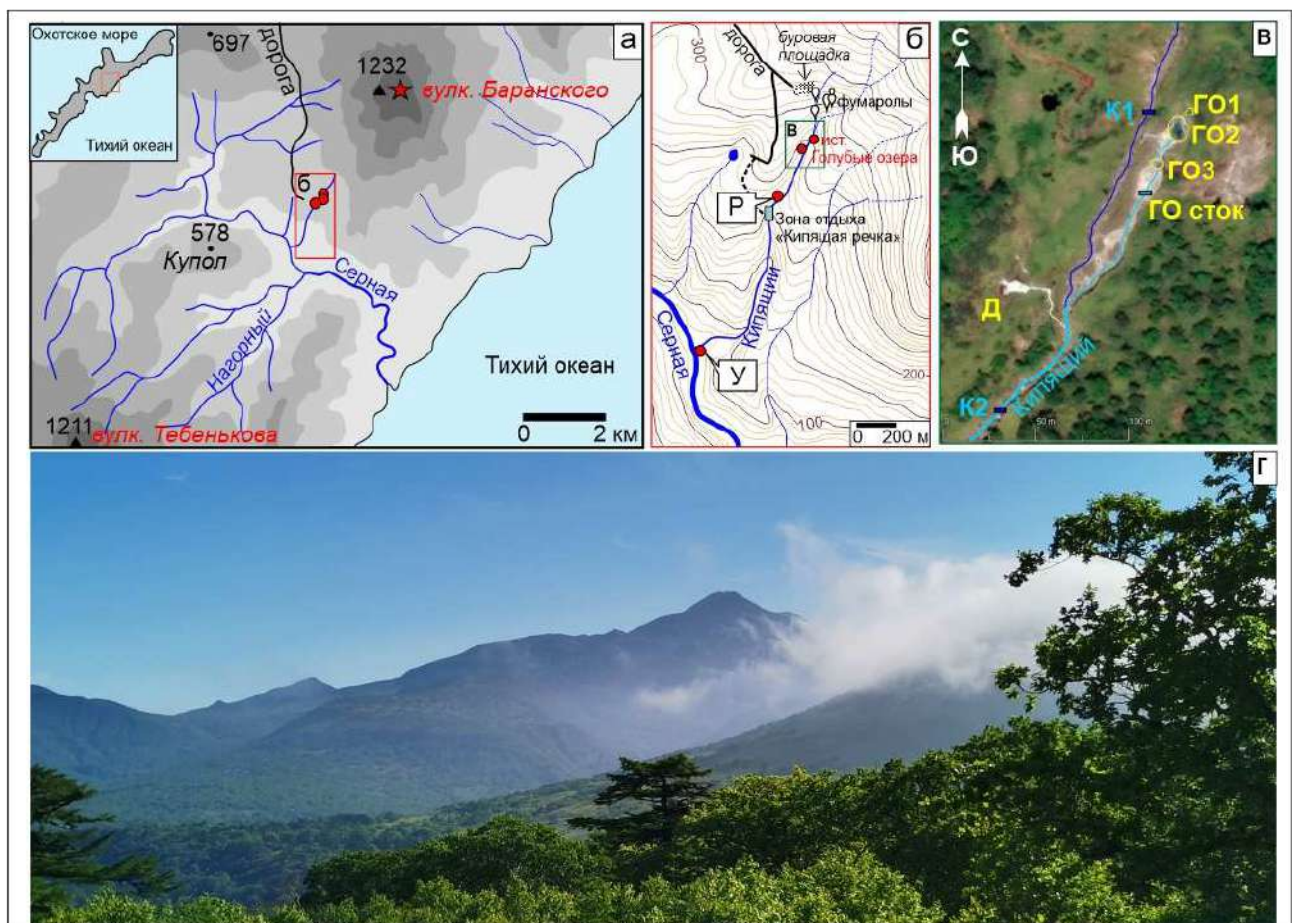


Рисунок 2.30. – Долина р. Серная (а) и расположение источников с точками отбора водных проб (б, в). Вулкан Баранского, вид с долины руч. Кипящий (г). Шифры точек опробования соответствуют Таблице 2.11

Таблица 2.11. – Координаты точек отбора и физико-химические параметры воды (отбор проб 15-22.07.2021 г.)

Проба	Место отбора	Координаты		Т, °С	pH _{лаб}	Eh, мВ	М, г/л
		с. ш.	в. д.				
ГО1	ист. Голубые озера (1)	45°04.876'	147°59.395'	85.7	1.33	275	5.8
ГО2	ист. Голубые озера (2)	45°04.867'	147°59.392'	95.1	1.23	360	7.5
ГО3	ист. Голубые озера (3)	45°04.849'	147°59.387'	96.3	1.23	275	7.5
ГО сток	ист. Голубые озера (сток)	45°04.840'	147°59.380'	90.4	1.24	275	7.4
Д	ист. Двуглавый	45°04.813'	147°59.331'	64.7	3.57	127	1.1
Р	ист. Русловой	45°04.702'	147°59.259'	31.2	2.11	505	1.9
У	ист. Устьевой	45°04.234'	147°58.941'	32.3	1.72	544	3.2
К1	руч. Кипящий (выше ист.)	45°04.871'	147°59.389'	24.9	3.31	198	0.4
К2	руч. Кипящий (ниже ист)	45°04.743'	147°59.295'	46.8	1.49	605	4.4

На склонах и у подножия вулкана Баранского находятся несколько термальных полей и отдельных групп источников, схема расположения которых впервые была представлена в работе [Знаменский, Никитина, 1985]. Основная разгрузка термальных флюидов осуществляется на двух участках: Старозаводское сольфатарное поле и долина руч. Кипящий (Рисунок 2.30б). На основании буровых работ, выполненных в 1980-е гг. здесь было выделено геотермальное месторождение «Океанское», эксплуатировавшееся в 2007-2015 г. На Старозаводском сольфатарном поле была построена ГеоЭС мощностью 2.5 МВт, в задачи которой входило электроснабжение г. Курильск и близлежащих населенных пунктов. Геотермальное месторождение и основные группы термопроявлений вулкана достаточно интенсивно изучались в 1980-1990-х гг. Химический и изотопный составы различных типов вод, разгружающихся в пределах термальных полей, рассматривались в работах [Знаменский, Никитина, 1985; Таран и др., 1995], детальная геохимия, включая содержание редкоземельных элементов, представлены в работах [Bragin et al., 2015, 2019].

На основании комплексного геохимического исследования горячих источников и паровых струй показано [Таран и др., 1995], что к юго-западной части вулкана Баранского приурочены две высокотемпературные гидротермальные системы: а) субнейтральная водно-доминирующая с двухфазной зоной под основным очагом разгрузки, проявляющаяся на поверхности в виде разбавленных грунтовыми водами нейтральных теплых источников SO₄-Cl состава, паровых струй, а также водных и водно-грязевых котлов; б) близповерхностная ультракислая, формирующаяся непосредственно в постройке вулкана за счет взаимодействия магматических газов с метеорными водами. На поверхности эта система представлена фумаролами юго-

западного кратера, парогазовыми струями и горячими (кипящими) высокодебитными сульфатно-хлоридными источниками с $\text{pH} < 2$ (Голубые озера), расположенными в долине руч. Кипящий.

По другой точке зрения, основанной на изучении данных бурения и геолого-структурной обстановки [Рычагов и др., 1993, 2002], предполагается существование единой высокотемпературной гидротермальной системы блокового строения, приуроченной к пересечению двух разновозрастных вулканотектонических структур с многочисленными поверхностными термопроявлениями, сосредоточенными в долине р. Серная.

Характеристика термальных источников долины руч. Кипящий. В долине руч. Кипящий (левый приток р. Серная), на южном склоне вулкана Баранского (см. Рисунок 2.30), расположено несколько групп различных по химическому составу термопроявлений. В истоках ручья, в эрозионном амфитеатре находится сольфатарное поле с парогазовыми выходами и небольшими водно-грязевыми котлами, содержащими кислую ($\text{pH} > 3$) воду с температурой до 95°C . Часть котлов находится непосредственно в русле ручья. На возвышенных участках по краям термальных площадок расположены низкотемпературные (до 100°C) сольфатары с небольшими серными постройками. Ниже по течению, на левом берегу руч. Кипящий, находятся кипящие (температура на поверхности 96°C) источники с минерализованной ($M = 8 \text{ г/л}$) ультракислой ($\text{pH} = 1.2$) водой сульфатно-хлоридного состава. Всего (по состоянию на июль 2021 г.) здесь находятся три последовательно расположенные воронки, заполненные прозрачной бирюзовой водой с яркой каймой серных отложений по контуру (см. Таблица 2.11, Рисунок 2.31а-в).



Рисунок 2.31. – Ультракислые воды вулкана Баранского. Источники Голубые озера: воронки 1 и 2 (а); воронка 2 (наиболее крупный) (б); воронка 3 (в); сток с Голубых озер (слева) и руч. Кипящий (справа) (г); источник Двуглавый (д)

Вероятно, из-за цвета воды источники получили название Голубые озера. Размеры наиболее крупного источника (т. ГО2 на Рисунке 2.30в, Рисунок 2.31б) составляют 7×11 м, видимая глубина в центре воронки – более 4 м. Второй (т. ГО3 на Рисунке 2.30в, Рисунок 2.31в) имеет округлую форму, диаметр 4.5 м и глубину в центральной части >2 м. Средний размер третьего (т. ГО1 на Рисунке 2.30в, Рисунок 2.31а) составляет 1.5 м, видимая глубина в центральной части $\sim 0.5-0.6$ м. Формирование этого источника, вероятно, произошло совсем недавно, так как на фотографиях 2014 г. [Жарков, 2014] он не просматривается и в публикациях прошлых лет не упоминается. Со стенок и дна воронок постоянно пробулькивают пузырьки пара; восходящие термальные потоки периодически образуют небольшие грифоны над зеркалом воды. Большую часть времени источники окутаны плотными клубами пара. Вода из верхней воронки перетекает в среднюю, затем в нижнюю, и оттуда горячим ручьем с расходом 65-70 л/с (по состоянию на июль 2021 г.) соединяется с руч. Кипящий (Рисунок 2.30г). В третью воронку дополнительно поступает вода из небольшого пресного ручейка дебитом 1.5-2 л/с, формирующегося из-под тающего снежника, расположенного на левом борту руч. Кипящий. Физико-химические параметры верхнего источника (ГО1) несколько отличаются от двух других. Для него характерно чуть более высокое значение рН (1.33), более низкие минерализация (6.5 г/л) и температура (85.7°C).

Ниже по течению, на расстоянии 80 м от ист. Голубые озера, по правому берегу руч. Кипящий находится еще одна группа горячих ($T = 64.7^{\circ}\text{C}$) источников с рН = 2.95 и минерализацией 1.2 г/л. Разгрузка представлена двумя интенсивно газирующими выходами, сток из которых формирует единый ручей (Рисунок 2.31д). Наиболее крупный выход представляет собой небольшое озерцо размерами $2 \times 4 \text{ м}^2$ и глубиной до 0.5 м. Из центральной части поднимается поток термальной воды с крупными пузырьками газов. Дно водоема, а также сформированный термальными водами ручеек до впадения в руч. Кипящий, покрыты слоем аморфной серы светло-желтого цвета мощностью до 10 см. Дебит ручейка составляет 3-3.5 л/с. За форму разгрузки, однотипность показателей и общий сток эти выходы объединены нами в один источник, получивший название Двуглавый (название дано по форме выходов).

Теплые ($T = 30-32^{\circ}\text{C}$) ультракислые источники встречаются рядом с руслом руч. Кипящий и ниже основной разгрузки. Один источник, имеющий минерализацию 2.0 г/л и рН = 2.11, обнаружен нами у уреза воды, в районе оборудованной туристической зоны (источник Русловой (т. Р, Рисунок 2.30б)). Еще одна группа из нескольких близкорасположенных выходов, формирующих единый ручей, находится рядом с устьем, в месте впадения руч. Кипящий в р. Серная (источник Устьевой (т. У, Рисунок 2.30б)). Источники этой группы имеют рН 1.72 и минерализацию 3.3 г/л.

Сравнивая наши наблюдения с описаниями, встречающимися в публикациях и материалах фондовых отчетов, можно сделать вывод, что со времен первых посещений в 1947 г. в зоне разгрузки ультракислых вод произошли некоторые изменения. До наших работ в 2021 г. упоминаются только две крупные воронки, входящие в систему источников Голубые озера. Согласно [Бочкарев и др., 1948ф], в конце 1940-х гг. у каждой из них был свой независимый сток с дебитом 6 л/с и 3 л/с, соответственно. Температура воды в сформированных ручьях составляла 70°C. Это позволило авторам отчета предположить, что в самих озерцах она могла приближаться к 100°C. Минерализация воды составляла 5.0 г/л. По состоянию на 1970-1990 гг., также отмечены две воронки [Знаменский и др., 1986; Таран и др., 1995], но уже с общим стоком и дебитом 50-60 л/с. В работах [Bragin et al., 2015, 2019] описание источников не приводится. Вторая группа, объединенная нами в источник Двуглавый, встречается на схемах в работах [Знаменский, Никитина, 1985; Знаменский и др., 1986], но ее характеристика не представлена, поэтому сравнительный анализ по ней сделать невозможно.

Краткая характеристика термоявлений вулкана Берутарубе. Берутарубе – одиночный стратовулкан, формирующий юго-западную оконечность о. Итуруп (Рисунок 2.32). Он представляет собой пологий конус с диаметром основания 10-11 км, склоны которого рассечены речными долинами с глубокими каньонами и многочисленными водопадами [Дегтерев и др., 2018].

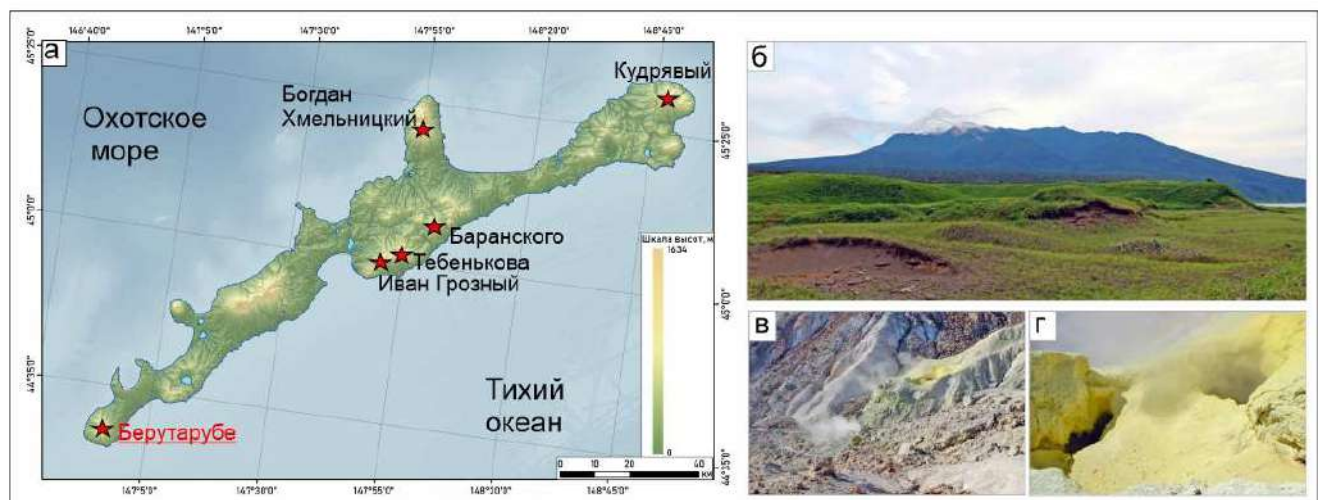


Рисунок 2.32. – Расположение вулкана Берутарубе на о. Итуруп (а); вулкан Берутарубе, вид с севера (б); сольфатарные выходы в кратере вулкана (в, г). Фото из [Дегтерев и др., 2018]

Начало формирования вулкана относится к раннечетвертичному времени. На протяжении длительного периода для него была характерна неоднократная смена эксплозивной деятельности спокойным излиянием лав, что привело к накоплению мощной эффузивно-туфогенной толщи, слагающей постройку вулкана. Согласно [Горшков, 1967], на вершине, в существенно разрушенном эрозионной деятельностью кратере диаметром около 1.2 км, находится молодой

сильно измененный пирокластический конус. Состав пород вулкана варьирует от андезибазальтов до дацитов [Федорченко и др., 1989].

Исторические извержения вулкана не зафиксированы, однако для него характерна сольфатарная деятельность, сосредоточенная в двух эксплозивных кратерах, врезанных в стенки более древнего кратера [Горшков, 1967]. Парогазовая разгрузка представлена низкотемпературными сольфатарами 96°C, формирующими крупные серные постройки (см. Рисунок 2.32) [Дегтерев и др., 2018]. Ниже фумарол находятся выходы горячих (максимальная температура 78°C) ультракислых ($\text{pH} = 1.5$) вод хлоридно-сульфатного состава, содержащих фторид-ионы (1 мг/л) и кремнекислоту ($\text{H}_2\text{SiO}_3 = 260$ мг/л). В катионном составе преобладают Al^{3+} (181 мг/л), $\text{Fe}_{\text{общ}}$ (462 мг/л) и Ca^{2+} (304 мг/л) [Мархинин, Стратула, 1977]. Дренирует термальные поля р. Филюшина, впадающая в пролив Екатерины, разделяющий острова Итуруп и Кунашир.

2.3.7. Вулканы Менделеева и Головнина (о. Кунашир)

Остров Кунашир - самый южный из островов Курильской дуги и один из наиболее крупных, он находится на третьем месте по занимаемой площади после Итурупа и Парамушира (см. Рисунок 2.1). В строении острова выделяются два структурных яруса [Мартынов и др., 2005]. Нижний ярус представлен дислоцированными вулканическими породами широкого ряда (от базальтов до риолитов), песчаниками, конгломератами, алевролитами палеоген-неогенового возраста (кунаширская (P_3^3 и ловцовская (N_1^2) свиты). Выше залегают вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования преимущественно кислого и среднего состава (алехинская (N_1^3 - N_2^1) и головнинская свиты (N_2^{2-3}). Данные отложения частично перекрывают лавовые потоки нижнеплейстоценового возраста по составу отвечающие базальтам, андезибазальтам и андезитам.

Современная вулканическая активность сосредоточена в северной (вулканы Тятя и Руруй) и южной (вулканы Менделеева и Головнина) частях острова. Крупное эксплозивно-эффузивное извержение вулкана Тятя произошло после длительного периода покоя (более 160 лет) летом 1973 г. [Мархинин и др., 1974]. Другие три вулкана на современном этапе проявляют активную сольфатарную и гидротермальную деятельность.

На западном склоне вулкана Руруй находятся несколько термальных площадок, у его подножия на Охотоморском побережье находятся Нескучинские горячие (температура 46-92°C) источники. Состав воды преимущественно гидрокарбонатно-сульфатный кальций-магниевый, минерализация достигает 1.4 г/л, $\text{pH}=6.9-7.5$ [Жарков, 2014].

Южные вулканы о. Кунашир (Менделеева и Головнина) характеризуются наличием разнообразных по составу и физико-химическим показателям термопроявлений. Выходы ультракислых сульфатно-хлоридных вод также приурочены к постройкам этих вулканов.

Вулкан Менделеева. Вулкан Менделеева расположен в 12 км к югу от административного центра о. Кунашир, пгт. Южно-Курильск (Рисунок 2.33). Это сложная постройка, включающая три вложенные друг в друга кальдерно-кратерные депрессии, имеющие примерные размеры $6 \times 9 \text{ км}^2$, $3 \times 3.5 \text{ км}^2$ и $1 \times 1 \text{ км}^2$ [Абдурахманов и др., 2004].

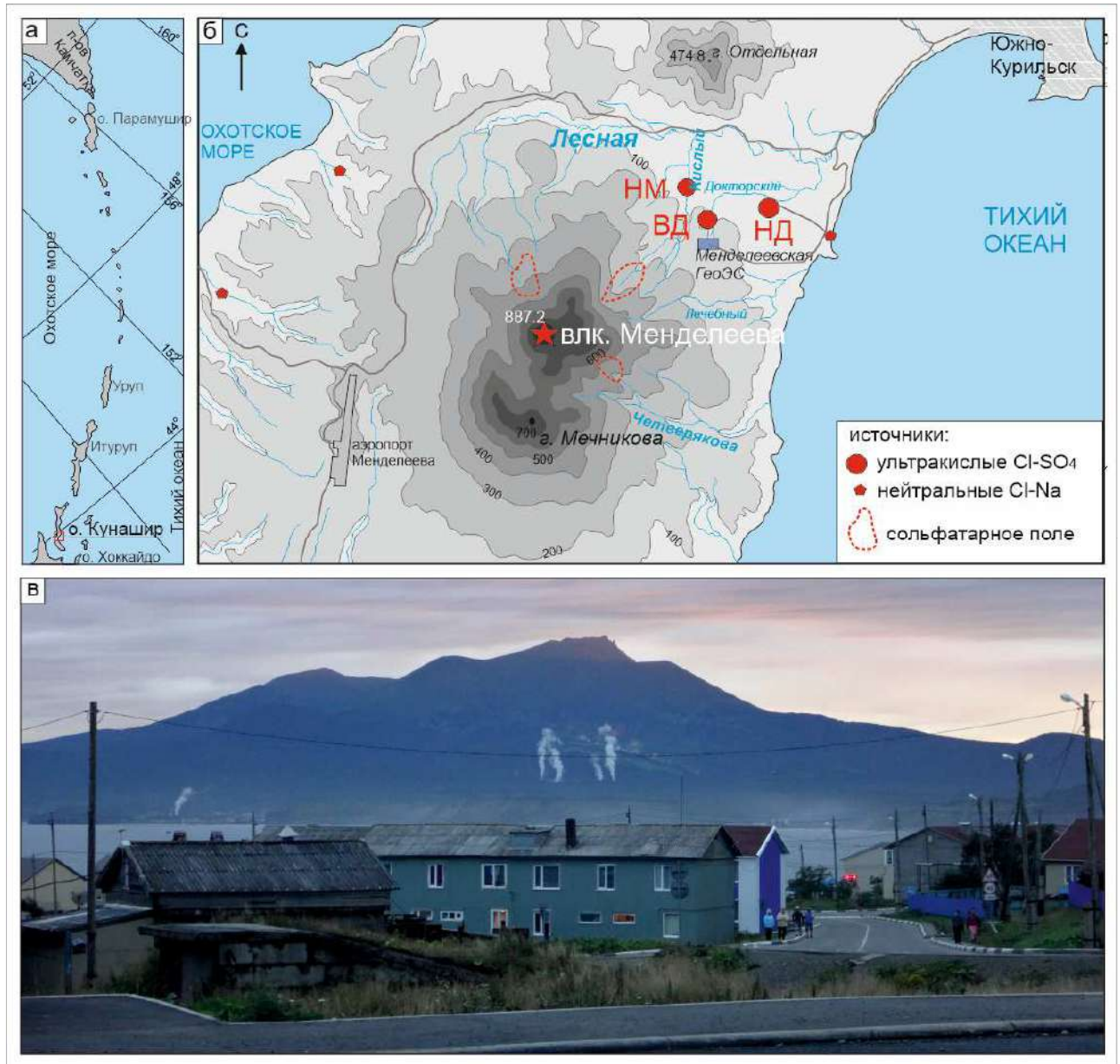


Рисунок 2.33. – Положение о. Кунашир в Курильской дуге (а); центральная часть о. Кунашир (б); вид на вулкан Менделеева из пгт. Южно-Курильск (в)

Постройка вулкана сложена преимущественно андезитовыми и андезибазальтовыми лавовыми потоками, а фундаментом служат вулканогенные неогеновые образования. Строение

вулкана детально изучено по северному склону кальдерного вала (г. Мечникова) [Сывороткин и др., 2012]. Согласно цитируемой работе, разрез начинается темными массивными базальтами, сменяющимися андезибазальтами. Верхняя часть разреза представлена шлаками светлых андезитов (Таблица 2.12). Прорывает отложения субвулканическое тело, сложенное долеритами плиоценового возраста, которое и является вершиной г. Мечникова. Заканчивается разрез продуктами высокоэксплозивного извержения (белыми пемзами дацитового состава и черными андезитовыми шлаками), разрушившего конус вулкана и образовавшего меньшую кальдеру. Впоследствии внутри нее сформировался экструзивный купол относительной высотой около 400 м, характеризующийся брекчиевидным строением, сложенный дациандезитами и дацитами с вкрапленниками кварца, плагиоклаза и оливина. В настоящее время признаков активности купола не отмечается.

Таблица 2.12. – Химический состав пород вулкана Менделеева (%)

Возраст	QШ _{bg}						
	постройка вулкана		Центральный экструзивный купол	г. Мечникова			
Порода	андезит		дацит	базальт	андези-базальт	андезит	дацит
№ пробы	обр. 151/72	обр. 34P	обр. 59P	1	3	6	10
SiO ₂	58.70	59.13	63.13	52.29	54.52	58.04	67.19
TiO ₂	0.51	0.26	0.10	0.78	0.8	0.74	0.45
Al ₂ O ₃	16.08	17.64	17.42	17.34	17.34	17.23	13.74
Fe ₂ O ₃	3.78	3.77	2.47	3.91	4.02	3.46	1.57
FeO	4.68	4.47	3.58	6.61	5.89	7.33	5.24
MnO	0.13	0.10	0.06	0.2	0.17	0.16	0.13
MgO	3.11	3.49	2.55	5.67	4.51	2.86	1.52
CaO	7.48	6.61	5.68	10.81	8.72	7.18	3.84
Na ₂ O	2.60	3.61	3.84	2.16	2.57	2.84	3.88
K ₂ O	0.48	0.72	0.69	0.30	0.3	0.42	1.03
P ₂ O ₅	0.10	0.18	0.21	0.10	0.12	0.13	0.09
	[Федорченко и др., 1989]			[Сывороткин и др., 2012]			

По [Абдурахманов и др., 2004], последним известным этапом деятельности вулкана стало формирование воронок взрыва по кольцевым разломам на периферии экструзивного купола, которые маркируются участками измененных пород и действующими сольфатарными полями на отметках от 300 до 500 м над уровнем океана. Современная сольфатарная деятельность сосредоточена на четырех обособленных термальных полях, известных как Северо-Западное,

Северо-Восточное, Восточное и Юго-Восточное. На склонах вулкана отмечены несколько групп термальных источников. Выходы ультракислых вод сосредоточены на северо-восточном склоне вулкана, а у его подножия, в прибрежной полосе, разгружаются несколько групп нейтральных горячих источников [Калачева и др., 2017].

Вулкан и термопроявления на его склонах наиболее интенсивно изучались во второй половине XX века. Первое подробное географическое описание всех групп термальных источников и сольфатарных полей с приведением химического состава воды и газа сделано в монографии [Мархинин, Стратула, 1977]. Процессы минералообразования на термальных полях вулкана подробно рассмотрены в монографии [Лебедев и др., 1980]. В этой работе также уделено внимание геологическому строению вулкана и геохимии термальных вод. Помимо комплексных работ, в ряде статей рассмотрены химический состав и геохимическая роль термальных вод отдельных групп источников [Дуничев, 1974; Никитина, 1988; Chelnokov, 2004 и др.]. Особое внимание при исследовании термальных вод района было уделено источникам и паровым выходам Тихоокеанского побережья – источникам Горячий пляж. Здесь было выделено месторождение природного пара, проведено разведочное бурение и детально изучен геологический разрез скважин [Набоко и др., 1969; Сидоров, 1962; Дуничев, 1974; Лебедев и др., 1980]. В районе Верхне-Докторских источников пробурено несколько скважин глубиной до 1000 м [Жарков, 2014, Chelnokov, 2004], обеспечивающих питание ГеоЭС «Менделеевская», построенной в начале 90-х годов XX века. На Нижне-Докторских источниках организована водолечебница «Кислый ключ», вода в оборудованные для купания бассейны поступает как из естественных выходов, так и из пробуренных на территории скважин. На современном этапе исследований наиболее детальное описание всех термальных полей и площадок с представлением данных о химическом и изотопном составе отдельных источников выполнено в монографии [Жарков, 2014] и в статье [Калачева и др., 2017].

Термальные источники. Наиболее высокодебитные ультракислые горячие источники расположены в среднем течении руч. Кислый (Нижне-Менделеевские (НМ) источники) и в долине руч. Докторский (Верхне-Докторские (ВД) и Нижне-Докторские (НД)) (см. Рисунок 2.33). Координаты и физико-химические параметры основных опробованных выходов приведены в Таблице 2.13.

Группа Нижне-Менделеевских источников представлена серией выходов по обоим берегам дренирующего водотока. Наиболее мощная и высокотемпературная разгрузка приурочена к левому берегу. В коренных отложениях по трещинам разгружаются горячие (до 84°C) воды с $pH = 2-2.2$. Самый крупный источник представляет собой округлый грифон диаметром ~0.5 м, расположенный в самом борту на небольшой террасе (Рисунок 2.34а, б), сложенной кремнистыми отложениями. Сформированный ручей дебитом 5 л/с искусственно

каптирован. Выше по течению руч. Кислый основные выходы представляют собой линейную разгрузку на уровне уреза воды, образующую единый ручей дебитом ~10 л/с. В руслах термальных источников, вытекающих из измененных пород, наблюдается осадок аморфной серы, галечник вокруг выходов покрыт тонкими кремнистыми корками, а также бурыми осадками гидроокислов железа, образующихся при смешении с поверхностными водами.

Таблица 2.13. – Полевые данные и места отбора проб в районе вулкана Менделеева (дата отбора 09.08.2017 г.)

Проба	Место отбора	Координаты		pH	Eh, мВ	T, °C	M, г/л
		с. ш.	в. д.				
НМ1	НМ источники	43°59.98'	145°46.09'	1.98	-	84.4	3.4
НМ2	НМ источники	43°59.89'	145°46.05'	2.30	480	45.9	1.8
НМ3	НМ источники	43°59.89'	145°46.05'	2.18	315	70.8	2.6
НД1	НД источники (ист. Раковина)	44°0.19'	145°47.06'	2.93	360	47.2	1.6
НД2	НД источники (бассейн)	44°0.10'	145°47.33'	2.96	395	53.7	2.3
ВД1	ВД источники (ист. Колодец)	44°0.06'	145°42.41'	2.00	257	86.3	3.6
ВД4	ВД источники (Ярозитовый)	44°0.00'	145°46.43'	2.10	302	66.0	3.1
Примечание: н.о. – не определялось							

Верхне-Докторские источники находятся в верховьях руч. Докторский, примерно на той же высоте, что и Нижне-Менделеевские источники (см. Рисунок 2.33). Наиболее горячим (температура 87°C) и минерализованным из всех выходов является ист. Колодец. Находится он в нише, имеющейся в нижней части воронки глубиной ~3 м, образованной в туфоагломератах (Рисунок 2.34г). На дне грифона присутствует свежий гелеподобный кремнистый осадок с примесью алунита. Другой крупный источник находится ниже по течению ручья, на правом берегу. Вода бурным потоком изливается из трещины в опалитизированных туфоконгломератах.

Нижне-Докторские источники находятся в 1.5 км от устья руч. Докторский. Термальная вода разгружается из-под его правого борта небольшими отдельными выходами. Самый верхний выход представляет собой круглый грифон, со дна которого поднимается поток кислой воды (pH = 3.5) с дебитом 1.5 л/с и температурой 48°C. Ниже по течению сформированного термального ручья находится оборудованная ванна для купания. Другие выходы просматриваются из-под бетонной стенки заброшенного большого бассейна (Рисунок 2.34д). Это малodeбитные ручейки температурой до 60°C, которые через несколько метров от истока теряются в рыхлых грязевых отложениях дна бассейна. Как упоминалось выше, на базе Нижне-

Докторских действует водолечебница «Кислый ключ». Вода в оборудованные бассейны поступает как из естественных выходов, так и из скважин, пробуренных на территории санатория. В процессе эксплуатации скважин некоторые источники, находившиеся на территории водолечебницы и описанные в монографии [Лебедев и др., 1980], исчезли.



Рисунок 2.34. – Ультракислые источники вулкана Менделеева: Нижне-Менделеевские (а, б); Верхне-Докторские (в, г); Нижне-Докторские (д)

В ходе активного изучения термальных вод, разгружающихся на склонах и у подножия вулкана Менделеева, во второй половине XX века было также проведено бурение скважин в районе Нижне-Менделеевских и Верхне-Докторских источников. Термальные воды, вскрытые глубокими скважинами в районе Верхне-Докторских источников, используются в работе геотермальной тепловой электростанции «Менделеевская», обеспечивающей электроэнергией и теплом пгт. Южно-Курильск.

Вулкан Головнина. Постройка вулкана Головнина формирует южную оконечность о. Кунашир и представляет собой очень пологий усеченный конус с ассиметричным строением. Северо-западные склоны круто обрываются к морю, а южные – полого переходят в широкую прибрежную равнину. В настоящее время вершинную часть постройки занимает кальдера диаметром около 6 км и площадью 27 км² (Рисунок 2.35), сформированная около 40 тыс. лет назад [Брайцева и др., 1994]. Средняя высота дна кальдеры над уровнем моря составляет 130 м, высота бортов не превышает 400-500 м. Наивысшую отметку имеет гора Головнина (547 м).

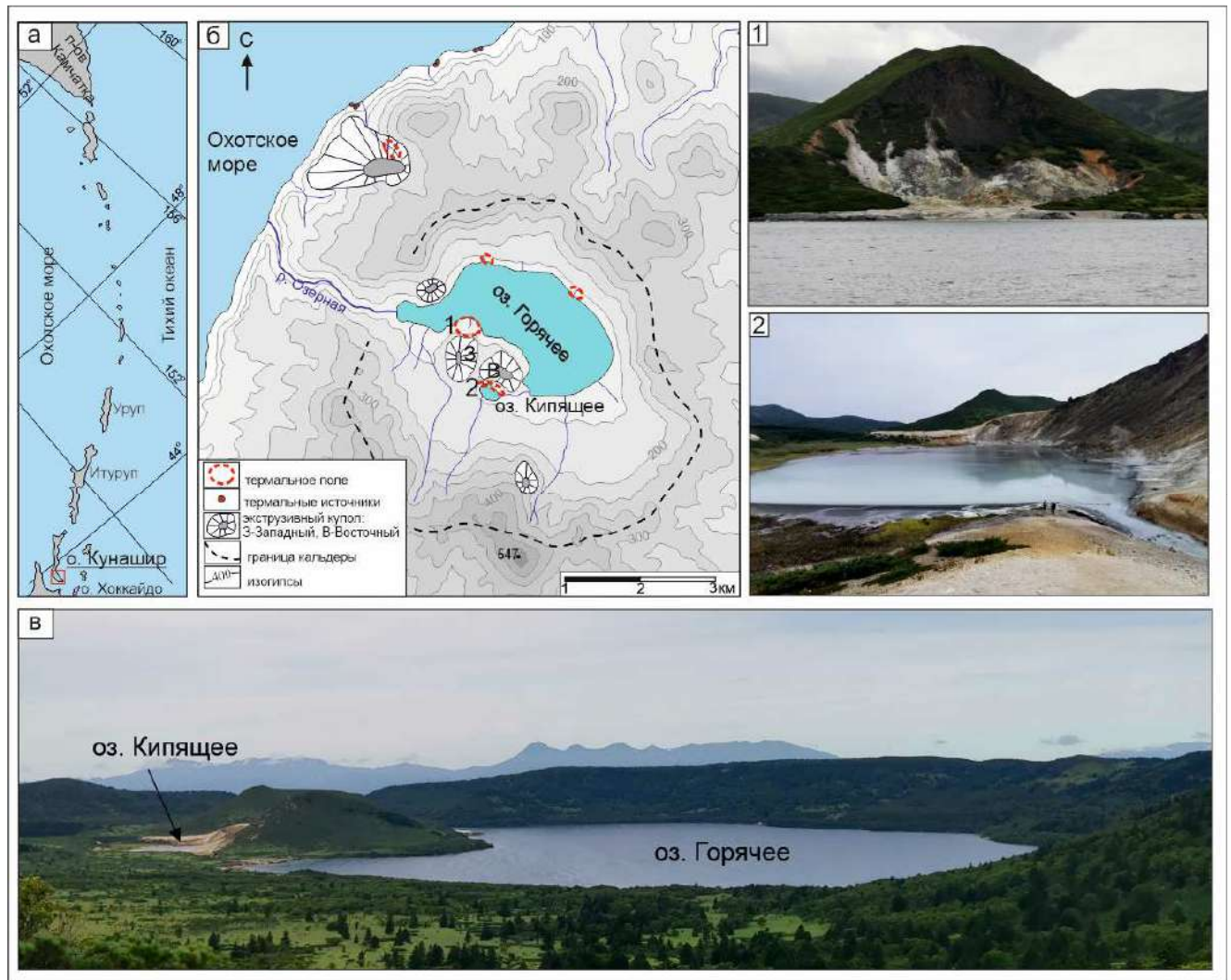


Рисунок 2.35. – Положение о. Кунашир в Курильской островной дуге (а); кальдера вулкана Головнина: схема расположения термальных полей (б) и общий вид (в). Фотографии термальных полей: 1 – Западного экструзивного купола (вид с центра оз. Горячее), 2 – Восточного экструзивного купола и оз. Кипящее

Кальдера сложена пирокластикой андезитового состава, встречаются глыбы лав андезитового состава с вкрапленниками плагиоклазов (лабрадор), авгита и гиперстена (Таблица 2.14) [Горшков, 1967]. Дно кальдеры пологое, с небольшим уклоном на северо-запад, пониженную часть занимает оз. Горячее, одно из наиболее крупных озер Курильских островов. На его юго-восточном берегу расположены два экструзивных купола (Восточный и Западный) дациандезитового состава [Горшков, 1967]. Еще два купола схожего состава находятся на северо-западной и юго-восточной окраинах кальдеры.

Таблица 2.14. – Химический состав вулканогенных пород кальдеры Головнина (%)

Место отбора	пемзово-пирокластическая толща	г. Головнина, купол	ЮВ подножие купола Подушечного	кальдера Головнина	сумма влк. Головнина	Восточный купол влк. Головнина
Порода	андезитовая пемза	андезит	дацит	андезит	андезит	дацит
SiO ₂	62.23	62.99	66.01	58.60	59.51	64.50
TiO ₂	0.83	0.33	0.21	1.50	0.64	0.54
Al ₂ O ₃	16.68	16.15	15.93	15.89	17.05	16.42
Fe ₂ O ₃	3.28	4.51	5.82	4.50	4.43	3.78
FeO	5.35	3.23	1.13	4.15	3.55	2.83
MnO	0.16	0.10	0.02	0.15	0.14	0.14
MgO	3.01	3.06	1.87	3.40	3.24	1.00
CaO	5.28	5.60	4.08	7.00	7.60	5.99
Na ₂ O	2.70	3.44	3.99	2.14	2.35	2.74
K ₂ O	0.48	0.59	0.94	0.46	0.41	0.50
	[Федорченко и др., 1989]			[Эрлих, 1966]		

У подножия экструзивных куполов центральной части кальдеры (Восточный и Западный), в пределах небольших эксплозивных кратеров, сосредоточены наиболее мощные проявления современной сольфатарной и гидротермальной деятельности вулкана Головнина (см. Рисунок 2.35). Термальное оз. Кипящее занимает дно небольшого (диаметр 350 м) кратера взрыва у подножия Восточного экструзивного купола (Рисунок 2.36). Два озера соединены протокой, через которую осуществляется сток из оз. Кипящее в оз. Горячее.

Химическому составу термопроявлений в кальдере Головнина, их типизации и сопутствующему современному минералообразованию посвящено достаточно много публикаций [Сидоров, 1966б; Никитина, 1988; Бортникова и др., 2013 и др.], тогда как изучению геохимических особенностей озер, их массового и химического баланса, до настоящего времени не уделялось достаточного внимания. Отрывочные сведения об оз. Кипящее приводятся только вместе с общей характеристикой гидротермальной деятельности вулкана Головнина. Краткие описания с анализами общего химического состава представлены в работах [Набоко, 1958; Сидоров, 1966б; Мархинин, Стратула, 1977 и др.]. Состав озерных осадков детально описан в монографии [Власов, 1971] и в статьях [Набоко, 1958; Фазлуллин, Батоян, 1989]. Некоторые особенности химического состава водоема рассмотрены в работе [Зотов и др., 1988], вопросы массового и химического баланса затронуты в [Kalacheva et al., 2017; Калачева и др., 2023]. Морфология озера представлена в монографии об озерах Курильских островов [Козлов, 2015].

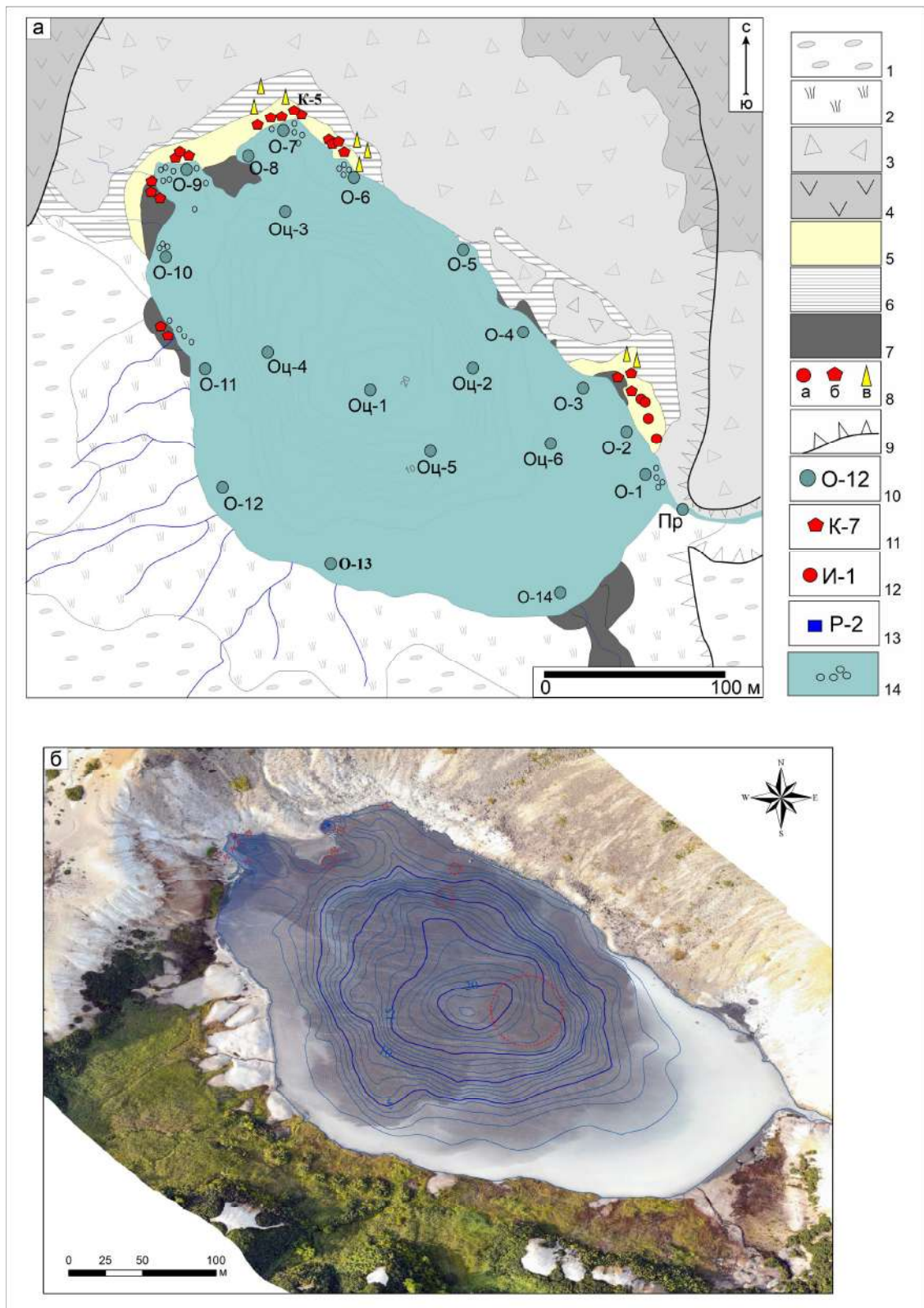


Рисунок 2.36. – Озеро Кипящее: схема с точками гидрохимического опробования 2020-2021 гг.

Геологическая основа из работы [Власов, 1971]. Шифры точек соответствуют данным Таблицы 2.15. (а); ортофотоплан озера и прилегающей территории из [Калачева и др., 2023] (б).

1 – отложения высоких озерных террас, 2 – торфяники, 3 – глыбовый делювий, 4 – андезиты, 5 – поверхностные сублимационные отложения серы, 6 – каолинитизированные породы, 7 – озерные илы; 8 – сероносные илы, 9 – термопроявления (источники (а), котлы (б), сольфатары (в)), 10 – обрывы, 11 – точки опробования, 12 – зоны выделения свободного газа

Таблица 2.15. – Координаты отбора проб и физико-химические параметры воды оз. Кипящее

Шифр точек	Координаты точек		Т, °С	pН _{лаб}	Еh	М, г/л
	с. ш.	в. д.				
Береговая зона (09-12.09.2020 г.)						
О-1	43°51.834'	145°30.084'	37.4	2.25	191	2.18
О-2	43°51.842'	145°30.075'	33.0	2.31	113	2.41
О-3	43°51.856'	145°30.064'	36.8	2.53	277	2.02
О-4	43°51.877'	145°30.037'	32.5	2.40	279	2.21
О-5	43°51.906'	145°30.003'	38.7	2.31	279	2.40
О-6	43°51.925'	145°29.965'	47.7	2.12	298	2.25
О-7	43°51.936'	145°29.950'	50.0	2.21	305	2.31
О-8	43°51.929'	145°29.918'	49.9	2.18	308	2.25
О-9	43°51.923'	145°29.895'	63.0	2.27	309	1.88
О-10	43°51.899'	145°29.887'	40.8	2.37	287	2.21
О-11	43°51.862'	145°29.904'	35.2	2.33	284	2.30
О-12	43°51.829'	145°29.914'	34.3	2.37	280	2.13
О-13	43°51.810'	145°29.950'	37.3	2.30	277	2.38
О-14	43°51.803'	145°30.056'	36.1	2.32	287	2.36
Центральная часть озера (18-19.07.2021 г.)						
О-1	43°51.859'	145°29.974'	36.7	2.20	-20	2.11
Оц-2	43°51.862'	145°30.014'	38.4	2.20	-17	2.17
Оц-3	43°51.915'	145°29.924'	38.5	2.20	-27	2.12
Оц-4	43°51.879'	145°29.929'	35.9	2.22	-8	2.09
Оц-5	43°51.841'	145°29.993'	35.7	2.20	-26	2.14
Оц-6	43°51.845'	145°30.047'	36.5	2.20	-20	2.17
Пр	43°51.823'	145°30.099'	37.8	2.19	н.о.	2.25
Примечание: н.о. – не определялось						

История формирования и современное состояние оз. Кипящее. Формирование взрывной воронки, врезанной в южный склон Восточного экструзивного купола и прилегающий участок дна кальдеры, произошло в результате фреатического извержения вулкана Головнина 640-680 лет назад [Фазлуллин, Батоян, 1989]. Палеорекострукция донных отложений оз. Горячее, выполненная в цитируемой публикации, показала, что образовавшееся после взрыва озеро долгое время заполняло всю воронку. Примерно 400 лет назад русло серной протоки, по которой осуществлялся сток в соседнее озеро, значительно углубилось. Это стало причиной значительного снижения уровня воды с образованием террасы, частично сохранившейся в

настоящее время. Существует мнение и об искусственном происхождении Протоки [Сидоров, 1966б; Власов, 1971], однако данная информация нигде не детализируется (далее в тексте Протока будет именем собственным). В период эксплуатации серного месторождения (до 1945 г.), для снижения уровня воды в оз. Кипящее проводилось регулирование поверхностного стока холодных вод в озеро [Бочкарев и др., 1948ф]. Вдоль юго-западного берега, где происходит максимальный объем притока метеорных вод, и далее на юг, по диагонали пересекая мелководную часть озера, был установлен отводящий желоб, по которому водный поток попадал непосредственно в Протоку.

На берегах оз. Кипящее четко выделяются две зоны, в пределах которых наблюдается рассредоточенное парение, концентрируются сольфатары, кипящие водные и водно-грязевые котлы в широком диапазоне pH (2.5-6) и термальные источники с температурой 65-76°C, pH = 6.6-6.8. Основная зона термопроявлений, включающих наиболее крупные сольфатары, находится в северо-западной части озера (см. Рисунок 2.36). Часть парогазовых струй расположены под водой; из-за постоянно выделяющихся газов поверхность озера постоянно находится в движении, создается иллюзия кипения, хотя температура воды вблизи выходов значительно ниже 100°C. Здесь же в ходе полевых работ 2015 г. был зафиксирован мощный подводный выход термальных вод рядом с берегом (Рисунок 2.37а). При повторном посещении в 2020 г. было выявлено, что вблизи этого источника изменилась конфигурация береговой черты, сформировался новый полуостров за счет серных илистых отложений, перемещенных термальными потоками, а сам подводный источник стал более ярко выражен (Рисунок 2.37б). Выход термальных вод с температурой 50°C (в приповерхностном слое) проявляется в виде грифона с радиально расходящимися потоками воды и кольцом серной пены, окружающей разгрузку. Состав песка и пены не был изучен, однако то, что они, а также ил на дне оз. Кипящее, состоят более чем на 90 % из серных образований, показано в работах [Набоко, 1958; Власов, 1971]. Измеренная глубина воронки, из которой поступает вода, составила 4.5 м. Аэрофотосъемка озера с помощью квадрокоптера выявила еще несколько воронок, сквозь которые, вероятно, поступает гидротермальный поток. Эхолотное профилирование, выполненное в июле 2021 г., определило максимальную глубину озера, равную 25 м [Калачева и др., 2023], что на 9 м превышает величину, полученную в 2006 г. [Козлов, 2015]. Рассчитанный по результатам съемки объем водных масс ($2.9 \times 10^5 \text{ м}^3$) сравним с оценкой, сделанной нами ранее на основе опубликованной батиметрической схемы [Kalacheva et al., 2017].

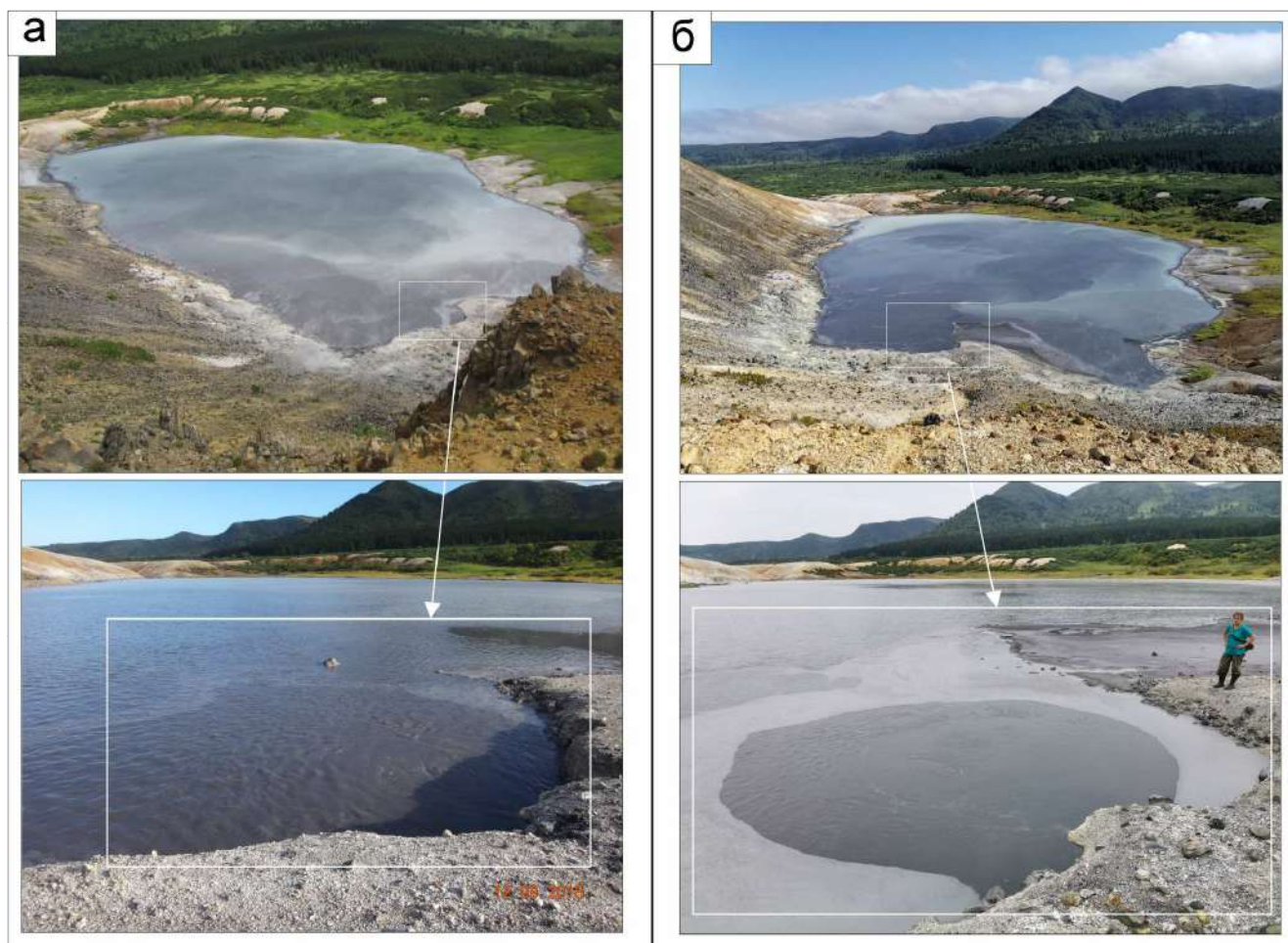


Рисунок 2.37. – Воронка с термальным потоком в северо-западной части оз. Кипящее по состоянию на: сентябрь 2015 г. (а); сентябрь 2020 г. (б)

Температура воды вдоль береговой линии в различных частях озера отличается более чем на 30°C . При температуре воздуха $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$, средняя температура воды от поверхности и на глубину до 1 м составила $35\text{--}37^{\circ}\text{C}$, понижаясь до $32\text{--}33^{\circ}\text{C}$ в местах впадения холодных ручьев в южной и юго-западной частях. В северо-западном секторе, в местах скопления подводных термопроявлений в частично изолированных бухтах, вода прогревается до $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$, тогда как на открытых пространствах соответствует средней величине. Максимальные значения до 100°C фиксируются точечно в грунтах, в местах выхода парогазовой смеси. В центральной части озера температура воды на поверхности и по всей толще, включая воронку, остается постоянной $37\text{--}38^{\circ}\text{C}$ (Таблица 2.15). Результаты измерения подтвердили сделанный ранее вывод [Зотов и др., 1988] об отсутствии температурного градиента в озере с глубиной. Однако, измеренная в 1981 г. температура воды в центре водоема была ниже и составляла 33.5°C .

Величина pH воды в озере менее подвержена изменениям как по площади и глубине, так и во времени (Таблица 2.15). Диапазон величин по поверхности составляет от 2.12 до 2.53, максимальные показатели зафиксированы на южной стороне озера, минимальные – в зоне

подводных выходов термальных вод. По глубине в центральной воронке показатели стабильные по всему профилю (2.19-2.21).

2.4. Выводы по Главе 2

В состав Большой Курильской дуги 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. Большинство активных вулканов характеризуются интенсивной сольфатарной и гидротермальной деятельностью.

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 вулканогидротермальных систем, характеризующихся наличием горизонтов ASC-вод.

Постройка вулкана Эбеко (о. Парамушир) вмещает гидротермальную систему, основной резервуар которой находится на глубине ~300 м от дна кратеров современного конуса и содержит ультракислый минерализованный раствор сульфатно-хлоридного состава с температурой более 200°C. ASC-воды разгружаются на северо-западном склоне в долине р. Юрьева (Верхне-Юрьевские источники) и на восточном склоне современной постройки в истоках р. Кузьминка (источники Ручья № 1). Термальные выходы на северо-западном склоне вулкана представлены двумя группами Верхне-Юрьевских источников, содержащих воду с $pH = 1.2-1.6$, температурой до 85-90°C и минерализацией до 14 г/л. Термальные воды, разгружающиеся в узкой каньонообразной долине Ручья № 1, представлены малобитными горячими (до 70°C) минерализованными (до 5 г/л) источниками с $pH 1.6-1.9$.

Поверхностные проявления гидротермальной системы, связанной с постройкой вулкана Синарка (о. Шиашкотан), сосредоточены на двух крупных термальных полях северо-западного и северо-восточного склонов, а также вдоль Охотоморского побережья. Основная разгрузка ультракислых ($pH = 2.8-3$) хлоридно-сульфатных термальных вод (источники Агломератовые) происходит на северо-западном склоне в эрозионной кальдере на нескольких площадках, расположенных на разном удалении от центрального экструзивного купола.

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 $\text{pH} = 1.5-1.9$, минерализацией до 7.7 г/л.

Поверхностные проявления гидротермальной системы вулкана Берга представлены расположенными на разном удалении от экструзивного купола теплыми (T до 40°C) источниками с кислой ($\text{pH} = 3.1$) водой $\text{SO}_4\text{-Cl}$ -состава и минерализацией $2.3-2.5$ г/л. Выходы ультракислых термальных вод $\text{SO}_4\text{-Cl}$ -состава, имеющих $\text{pH} 2.1-2.8$ и температуру $27-45^{\circ}\text{C}$, находятся у западного подножия вулкана Три Сестры (на берегу Охотского моря вблизи мыса Ключевой). Минерализация вод находится в диапазоне от 1 до 2 г/л.

К постройке вулкана Баранского приурочены две гидротермальные системы с контрастным типом вод. 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°C) источниками Голубые озера с минерализованной ($M = 8$ г/л) ультракислой ($\text{pH} = 1.2$) водой.

Современная сольфатарная деятельность сосредоточена на четырех обособленных термальных полях вулкана Менделеева, 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. На северо-восточном склоне пробурено несколько скважин глубиной до 1000 м, обеспечивающих питание ГеоЭС «Менделеевская». Выходы ультракислых ($\text{pH} = 2.1-2.4$) горячих (T до 87°C) вод с минерализацией до $3-3.5$ г/л сосредоточены на северо-восточном склоне вулкана и представлены тремя группами источников.

Основная часть наземных термопроявлений вулкана Головнина, распространенных по берегам обоих озер, представляет собой естественные конденсаты парогазовых выходов. 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 ($96-98^{\circ}\text{C}$), pH в среднем составляет около 2 , минерализация колеблется от 0.5 до 6 г/л. Подводные выходы оз. Кипящее – проявления локальной вулканогидротермальной системы. Вода озера ультракислая ($\text{pH} = 2.2-2.5$) хлоридно-сульфатного типа с минерализацией $2.0-2.2$ г/л и средней температурой 37°C .

ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАКИСЛЫХ $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

Как показано в Главе 1, основной механизм формирования ASC-вод сводится к конденсации вулканических паров в близповерхностных условиях и/или растворению «кислых» магматических летучих (SO_4 , Cl , HF) в аэрированных подземных водах с образованием смеси кислот. Однако, в результате дополнительных процессов, к которым относятся длительное взаимодействие с вмещающими породами, смешение с контрастным типом термальных или морских вод, разбавление холодными грунтовыми водами и др., исходный состав может изменяться [Taras, Kalacheva, 2020]. Понять процессы, которые приводят к изменению состава ультракислых термальных вод $\text{SO}_4\text{-Cl}(\text{Cl-SO}_4)$, можно с помощью геохимических индикаторов, включая изотопный состав воды (δD и $\delta^{18}\text{O}$), соотношение анионов ($\text{SO}_4/\text{Cl}/\text{F}$) и катионов ($\text{Al}+\text{Fe}/\text{Ca}+\text{Mg}/\text{Na}+\text{K}$). Выявить геохимические особенности ASC-вод возможно путем изучения микроэлементного состава, включая поведение редкоземельных элементов, а также используя коэффициенты обогащения термальных вод элементами по отношению к вмещающим породам.

В данной главе решаются поставленные в диссертационном исследовании задачи по двум направлениям:

- ✓ ☐ Классифицировать ультракислые термальных воды вулcano-гидротермальных систем Курильских островов, используя основные геохимические индикаторы, включая физико-химические параметры (pH , Eh , температура), изотопный состав (δD , $\delta^{18}\text{O}$), отношения анионов (SO_4/Cl , $\text{SO}_4/\text{Cl}/\text{F}$, Cl/B) и катионов (Na , K , Ca , Mg , Al , Fe), отношение вода/порода и коэффициенты переноса породообразующих элементов (ETR).
- ✓ Выявить геохимические особенности разных групп ASC-вод, используя соотношения редких щелочных и щелочноземельных элементов, коэффициенты обогащения (переноса) элементов и данные по распределению редкоземельных элементов.

Защищаемое положение (первое): Гидротермальные системы Курильских островов с горизонтами ультракислых вод $\text{SO}_4\text{-Cl}$ или Cl-SO_4 состава 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 $\text{Al-Fe-SO}_4\text{-Cl}$ состава, (б) разбавленные грунтовыми водами $\text{Ca-Cl-SO}_4(\text{SO}_4\text{-Cl})$ состава и (с) смешанные с глубинными термальными водами Na-Cl-SO_4 состава. Эти группы различаются по pH , температуре, минерализации и отношениям $\text{SO}_4/\text{Cl}/\text{F}$ и $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Al}+\text{Fe})$.

Защищаемое положение (второе): 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). Высокочargedные 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 легкими РЗЭ.

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

Изучение изотопного состава широко применяется для определения происхождения и динамики природных вод [Басков, Суриков, 1975; Есиков, 1989; Чешко, 1994; Чудаев, 2003; Ферронский, Поляков, 2009; Craig, 1961, 1963; Kiyosu, 1985; Ohba et al., 2000 и многие другие]. Первые результаты изучения закономерностей изотопного состава термальных вод областей современного вулканизма [Craig, 1963] показали, что изначально это локальные метеорные воды, а отклонения в значениях $\delta^{18}O$ в сторону утяжеления в высокотемпературных водах по сравнению с локальными метеорными связаны с изотопным обменом кислорода воды с вмещающими породами. Дальнейшими исследованиями [Тейлор, 1982; Giggenbach, Stewart, 1982] было выявлено, что для различных типов термальных вод, формирующихся в разных геологических обстановках, могут существовать различные типы сдвигов $\delta^{18}O$ и δD по отношению к линии метеорных вод. Эти сдвиги связывались уже не только с изотопным обменом между водой и породой, но и с фракционированием при кипении и испарении, смешением с морскими водами и т.д.

В работе [Kiyosu, 1985] впервые был изучен изотопный состав ASC-вод Японии с использованием данных по метеорным водам и высокотемпературным фумарольным газам вулкана Шовашинзан (Showashinzan) (о. Хоккайдо) как конечных значений для объяснения корреляций δD - $\delta^{18}O$ и δD -Cl. Используя модель для описания процессов изотопного фракционирования в воде в поверхностных условиях при кипении и испарении, предложенную в работе [Giggenbach, Stewart, 1982], впервые было показано, что точки, отражающие составы конденсатов парогазовых выходов и ультракислых сульфатно-хлоридных вод горячих источников некоторых вулканов Японии совпадают с модельными линиями изотопных отношений между данным типом термальных вод, магматическим паром и метеорными водами при 200°C (средняя глубинная температура ультракислого водоносного горизонта). С

увеличением доли вулканических газов в смеси, диапазон значений изотопного состава ASC-вод сужается.

Работами [Таран и др., 1989; Giggenbach, 1992] было доказано существование общего магматического компонента («андезитовая вода») с узким диапазоном значений $D = -20 \pm 10 \text{ ‰}$ и $^{18}\text{O} = +10 \pm 2 \text{ ‰}$ для вулканов и вулкано-гидротермальных систем, расположенных вдоль конвергентных границ тектонических плит вокруг Тихого океана. Наиболее вероятным источником этой «андезитовой» воды является морская вода, которая погружается вместе с океанической плитой и переносится в мантийный клин, в область генерации магм.

В обзоре, посвященном систематизации изотопного состава воды, содержащейся в вулканических газах зон субдукции [Taran, Zelenski, 2015], было определено следующее. Независимо от сложности происходящих в близповерхностных условиях процессов, влияющих на дегазацию вулканов, фумарольные газы с наиболее высокими температурами характеризуются значениями δD близкими к -25 ‰ V-SMOW и концентрациями HCl в диапазоне 0.5-1.0 мол.%. Эти значения одинаковы для любой вулканической дуги Тихоокеанского обрамления и являются результатом рециркуляции морской воды в зонах субдукции в глобальном масштабе.

Следовательно, если ультракислые термальные воды $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) состава сформированы за счет конденсации/растворения кислых магматических газов в подземных водах, то изотопный состав таких вод с высокими концентрациями хлорид-ионов должен отличаться от состава локальных метеорных вод в направлении универсального изотопного состава «андезитовой» воды.

3.1.1. Изотопный состав ASC-вод (мировые примеры)

Одним из наиболее ярких примеров смешения метеорных и «андезитовых» вод являются ASC-воды вулкана Копауэ (Аргентина) (Рисунок 3.1). В ультракислых водах кратерного озера и источников на склоне вулкана наблюдается высокие содержания хлорид-ионов, до 15 г/л и 11 г/л, соответственно [Varekamp et al., 2009], то есть такие же, как в конденсатах высокотемпературных вулканических газов [Symonds et al., 1994; Giggenbach, 1996; Taran, Zelenski, 2015].

На графике зависимости δD - $\delta^{18}\text{O}$ (Рисунок 3.1а) из статьи [Varekamp, 2004] точки составов попадают близко к линии смешения между локальной метеорной и магматической («андезитовой») водой. В цитируемой работе показано, что ASC-воды, разгружающиеся в верховьях р. Рио-Агрио, представляют собой бинарные смеси магматических флюидов и талой ледниковой воды в средней пропорции 50/50 практически без эффекта взаимодействия вода/порода. Изотопный состав воды ультракислого кратерного озера при этом образуется в

результате смешения гидротермального компонента из нижележащего резервуара и талой ледниковой воды с одновременным испарением с поверхности озера [Varekamp, Kreulen, 2000]. Эффекты смешивания и испарения хорошо видны на графике зависимости Cl^- от δD (Рисунок 3.1б), построенном по данным [Agusto, Varekamp, 2016], поскольку испарение не так сильно влияет на содержание Cl^- в воде, как на количество дейтерия.

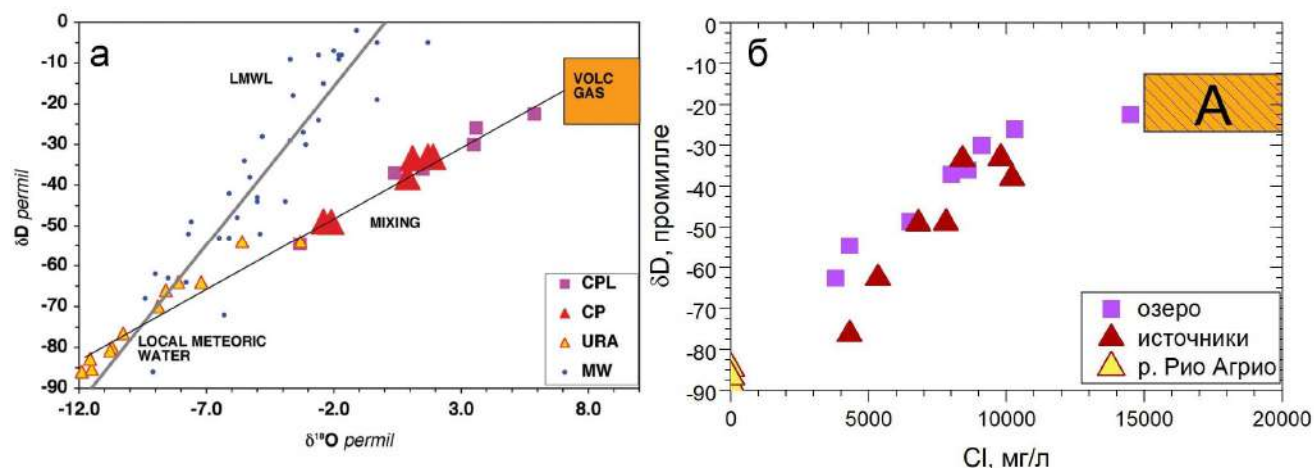


Рисунок 3.1. – а) Изотопный состав ASC вод вулкана Копауэ: источников (CP) и кратерного озера (CPL) [Varekamp, 2004]. На графике также вынесены данные по р. Рио-Агрио (URA), и значения метеорных вод (MW). MWL – линия локальных метеорных вод. Оранжевый прямоугольник – область состава «андезитовых вод». б) Корреляция между содержанием хлора и дейтерием в водах вулкана Копауэ, по данным [Agusto, Varekamp, 2016]

В термальных источниках и кратерных озерах с ASC-водами Японии наблюдается другое отношение $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ (Рисунок 3.2). В основу построения диаграммы легли данные публикаций [Matsubaya et al., 1973; Kiyosu, Kurahashi, 1984; Kiyosu, 1985; Miyabuchi, Terada, 2009; Takahashi et al., 2019; Furukawa, Ueda, 2021; Hernández et al., 2021; Yaguchi et al., 2021]. Для большинства вод данного типа, встречающихся в регионе, содержание хлорид-ионов не превышает 3 г/л и точки, отражающие изотопный состав, лежат вблизи линии метеорных вод. Тренд в сторону универсального состава «андезитовых» вод наблюдается у горячих источников вулкана Кусацу-Сиране (центральная часть о. Хонсю), тогда как в распределении изотопного состава воды кратерного оз. Югама этого же вулкана наклон несколько смещен. Исследованиями, проводимыми в этом районе [Ohba et al., 2000; Yaguchi et al., 2021], выявлено, что обогащение в отношении δD и $\delta^{18}\text{O}$ в озерной воде является результатом как испарения при температуре окружающей среды, так и влияния изотопно-тяжелой воды, образованной в результате кипения смеси локальных метеорных вод и магматических флюидов с высоким содержанием HCl . Вклад магматической компоненты в общее изотопное обогащение составляет 21-32 %. Изотопный состав воды оз. Юдамари вулкана Асо (о. Кюсю) попадает непосредственно в область «андезитовых» вод, так же, как и высокотемпературные фумарольные газы, что указывает на

непосредственное участие магматических флюидов в формировании озера [Miyabuchi, Terada, 2009].

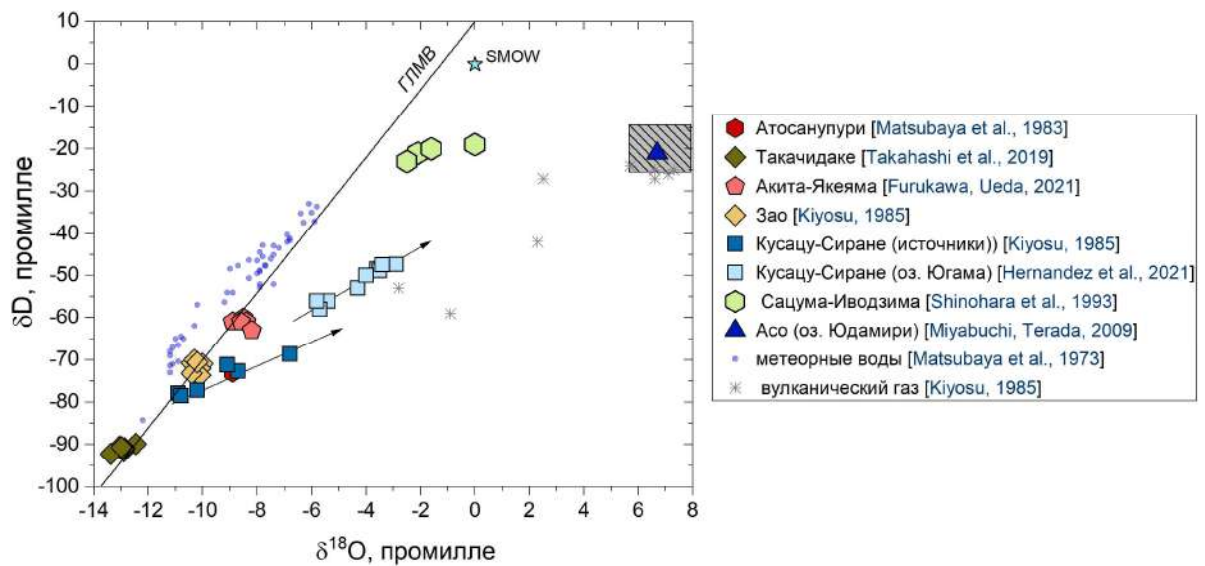


Рисунок 3.2. – Изотопный состав ультракислых вод Японии (источники и кратерные озера). SMOW – стандартная океаническая вода. Заштрихованный прямоугольник – область распространения «андезитовых» вод (по [Таран и др., 1989; Giggenbach, 1992]. Глобальная линия метеорных вод (ГЛМВ) по [Craig, 1961]

Несмотря на то, что на общем графике не так заметен изотопный сдвиг в водах горячих источников префектуры Тамагава (вулкан Акита-Якеяма, о. Хонсю), в работе [Furukawa, Ueda, 2021] показано наличие единого тренда в распределении точек, отражающих изотопный состав этих ASC-вод с наклоном $\delta D/\delta^{18}O = 3.4$. Этот тренд соответствует линии смешения метеорной воды, вулканических газов и «андезитовых» вод (Рисунок 3.3).

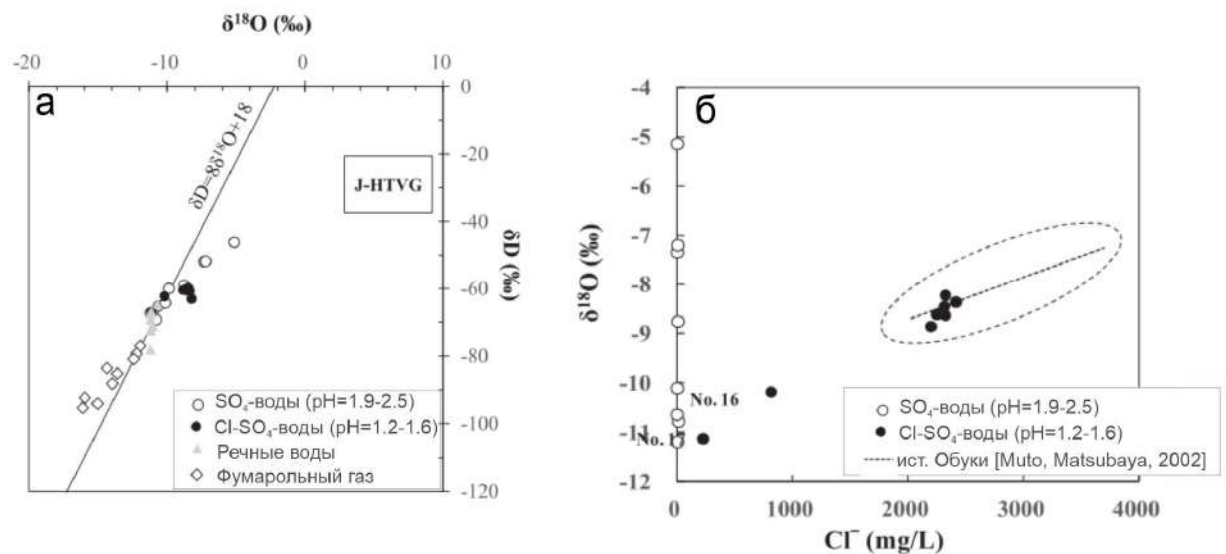


Рисунок 3.3. – Отношения $\delta^{18}O$ к δD (а), Cl^- к $\delta^{18}O$ в ультракислых термальных водах, фумарольном газе и пробах речной воды префектуры Тамагава [Furukawa, Ueda, 2021]. Сплошной линией на (а) показана глобальная линия метеорной воды [Craig, 1961]. Пунктирная область на графике (б) означают диапазон значений $\delta^{18}O$ и δD , линия – общий тренд расположения точек по [Muto, Matsubaya, 2002]

Авторами цитируемой работы также выявлено существование в ультракислых водах линейной зависимости между концентрацией Cl^- и значением $\delta^{18}\text{O}$, которая связывает речные воды префектуры с высокотемпературными газами.

3.1.2. Изотопный состав ASC-вод Курильских островов

Вариации изотопного состава атмосферных осадков и поверхностных вод (δD и $\delta^{18}\text{O}$ в промилле (‰) относительно SMOW (стандартная океаническая вода)) в планетарном масштабе распределяются закономерно и аппроксимируются уравнением прямой линии $\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$ [Craig, 1961], (ГЛМВ - Глобальная Линия Метеорных Вод на Рисунке 3.4). Однако, для Курило-Камчатского региона выявлена [Чешко, 1994] региональная зависимость $\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + (15 \pm 1)$, описанная прямой РЛМВ (Региональная Линия Метеорных Вод). При изучении изотопного состава поверхностных вод Курильских островов [Калачева, Таран, 2019] учитывались данные, полученные для южных островов (Итуруп, Кунашир) и представленные в виде таблицы в монографии [Есиков, 1989], а также результаты собственных опробований различных лет. Было показано, что точки, отражающие составы поверхностных вод региона, вытянуты вдоль линий метеорных вод, занимая преимущественно промежуточное положение между РЛМВ и ГЛМВ (Рисунок 3.4).

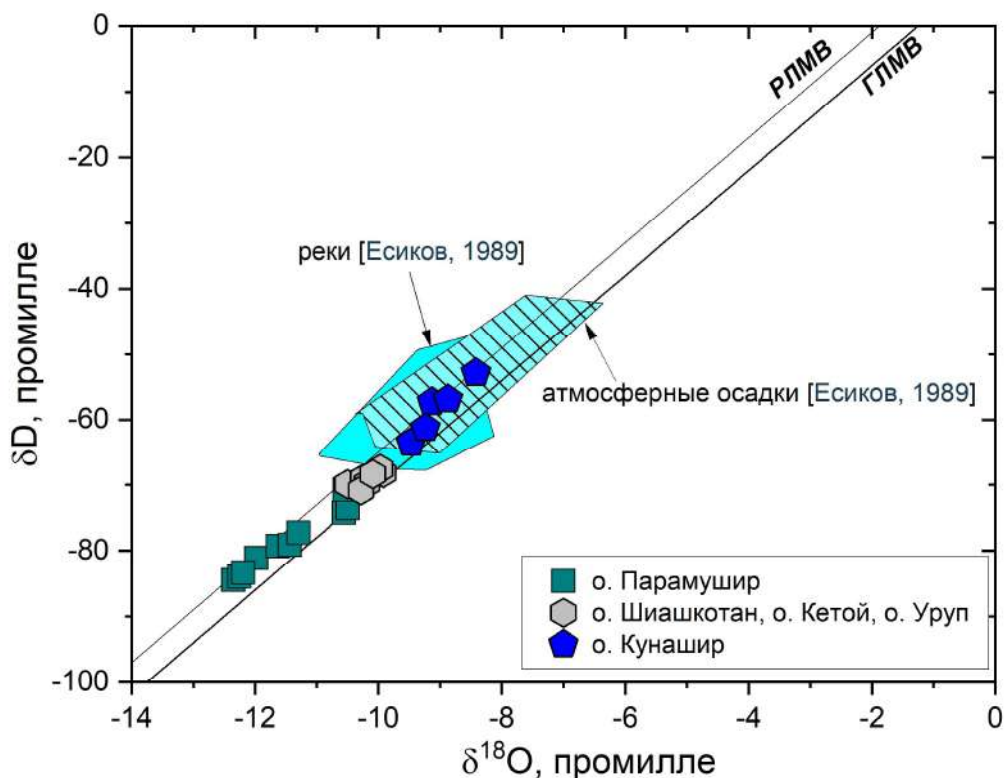


Рисунок 3.4. – Изотопный состав поверхностных вод Курильских островов [Калачева, Таран, 2019]. Глобальная линия метеорных вод (ГЛМВ), по [Craig, 1961]. Региональная линия метеорных вод (РЛМВ), по [Чешко, 1994]

В распределении значений для проб, полученных с разных островов, наблюдается линейная зависимость. Хорошо выражен температурный эффект [Fricke, O'Neil, 1999] за счет географического расположения островов, вытянутых цепью с северо-востока на юго-запад более чем на 1200 км. Среднегодовые температуры северного о. Парамушир ниже, чем южного о. Кунашир на 3.1°C (1.7°C и 4.8°C) (см. Глава 2) [Научно-прикладной..., 1990]. Поверхностные воды о. Парамушир обеднены дейтерием по сравнению с о. Кунашир на 20 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ на 3 ‰. Метеорные воды центральных островов (Шиадокотан, Кетой, Расшуа и Уруп) имеют близкие значения, и точки их составов занимают промежуточное положение.

Основным источником водного питания для термальных вод являются атмосферные осадки. Следовательно, выявленный выше температурный эффект для метеорных вод должен отражаться и на изотопном составе исследуемых ультракислых вод. Так, воды источников вулкана Эбеко (о. Парамушир) имеют более облегченный изотопный состав по сравнению с аналогичным типом вод южных островов (Рисунок 3.5, Таблица 3.1).

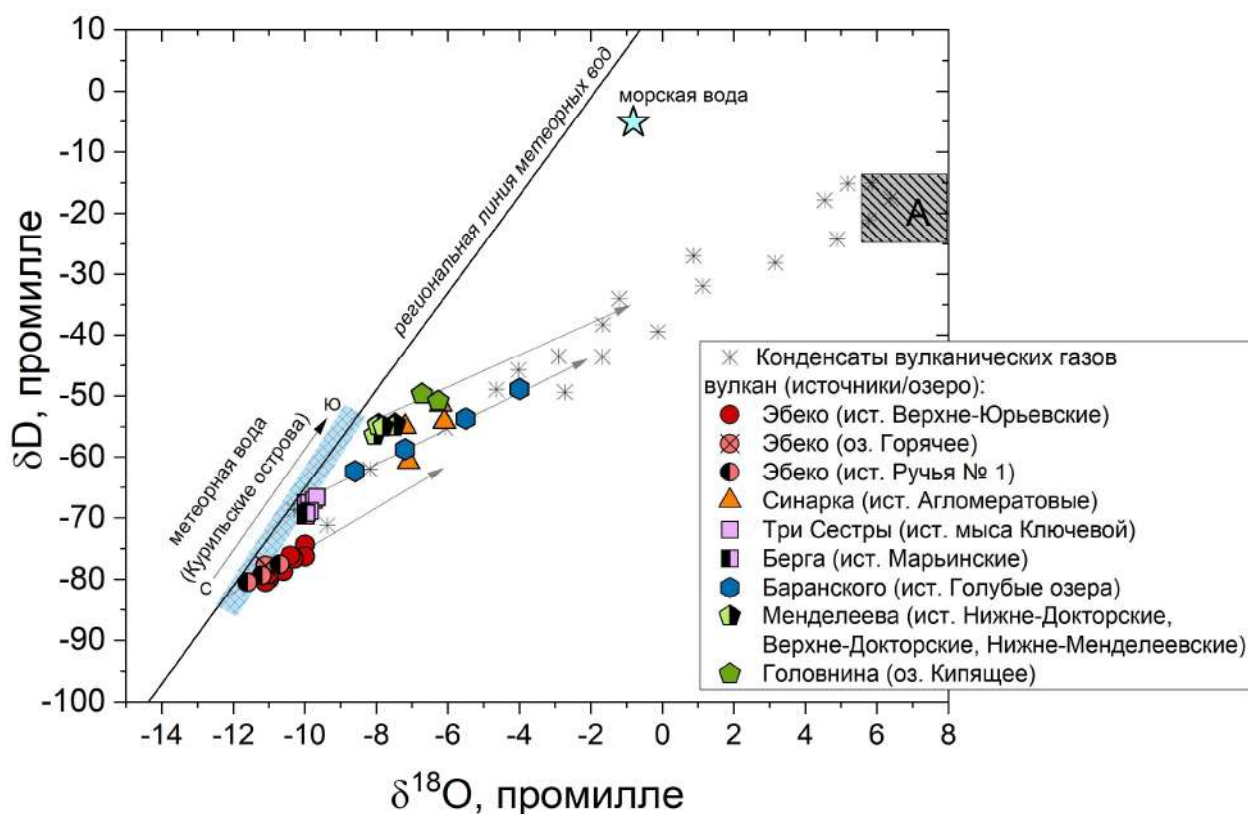


Рисунок 3.5. – Изотопный состав ультракислых вод $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) состава Курильских островов. Стрелками показаны тренды в расположении точек по отдельным группам термальных вод. Заштрихованный прямоугольник – область составов андезитовой воды, по [Таран и др., 1989]; Данные по изотопному составу конденсатов фумарольных газов взяты из [Kalacheva et al., 2016; Taran et al., 2018]

Таблица 3.1. – Изотопный состав термальных вод, концентрация SO_4 и Cl в ASC-водах Курильских островов [Калачева, Таран, 2019; Калачева, Волошина, 2022; неопубликованные данные автора]

Дата отбора, мес/год	Место отбора	Остров/ вулкан	T, °C	pH	Cl^-	SO_4^{2-}	δD	$\delta^{18}\text{O}$
08/2014	ист. Верхне-Юрьевские (Источник № 1)	Парамушир/Эбеко	81	1.20	2734	6861	-75.3	-9.4
08/2016			84	1.32	2839	8404	-72.4	-9.4
07/2017			86	0.99	3045	8442	-71.0	-9.0
08/2020	ист. Ручья № 1		58	1.94	1182	2064	-79.3	-11.2
08/2017	ист. Агломератовые	Шиашкотан/Синарка	44	3.41	2234	1612	-54.6	-6.0
08/2022	ист. Агломератовые (Площадка 2)		35	2.89	1203	2194	-55.0	-7.2
08/2022	ист. Агломератовые (Площадка 1)		39	2.87	2310	1544	-54.2	-6.1
08/2022	ист. Агломератовые (Площадка 3)		39	2.82	2065	1010	-51.4	-6.2
08/2016	сток с фумаролы	Шиашкотан/Кунтоминтар	96	1.73	2659	4450	-43.6	-3.1
08/2017	ист. Марьинские	Уруп/Берга	22	3.11	527	1097	-68.9	-9.9
	ист. Мыса Ключевой	Уруп/Три Сестры	45	2.10	234	1090	-66.6	-9.7
07/2015	ист. Голубые озера	Итуруп/Баранского	96	1.50	1692	3739	-58.2	-7.4
07/2021			95	1.23	1838	4865	-53.7	-5.5
09/2015	оз. Кипящее	Кунашир/Головнина	44	1.86	649	485	-49.7	-6.7
08/2017			31	2.49	556	250	-53.0	-6.5
09/2015	ист. Нижне-Докторские	Кунашир/Менделеева	48	3.50	738	368	-54.8	-8.0
09/2015	ист. Нижне-Менделеевские		82	2.28	1230	1085	-54.9	-7.5
09/2015	ист. Верхне-Докторские		87	2.13	1512	975	-54.6	-7.5

В целом, ASC-воды Курильских островов, имеющие, как и воды Японии, невысокие (менее 3 г/л) концентрации хлорид-ионов (Таблица 3.1), на графике отношения $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ (Рисунок 3.5) группируются вблизи линии метеорных вод с образованием совместно с вулканическими парами тренда в сторону составов «андезитовых» вод. Термальные воды вулкана Берга компактно располагаются практически на региональной линии метеорных вод. Небольшая доля магматической компоненты (не более 3 %), не отражается на их изотопном составе [Калачева и др., 2021б]. Максимальные изотопные сдвиги наблюдаются в термальных водах вулканов Синарка (о. Шиадоктан) и Баранского (о. Итуруп). Вклад магматической компоненты для вод источников Агломератовые (вулкан Синарка) оценивается в 15-20 % [Калачева, Таран, 2019].

В работе [Kalacheva et al., 2016] выявлено, что, несмотря на практически метеорный изотопный состав термальных вод вулкана Эбеко в них наблюдается уклон в сторону составов «андезитовых» вод (Рисунок 3.6а, в). Пробы, отобранные в обеих группах Верхне-Юрьевских источников и в источниках Ручья № 1, формируют единый тренд. Смещение с магматическими парами подтверждается высокой корреляцией между концентрацией хлорид-ионов и дейтерием (Рисунок 3.6в).

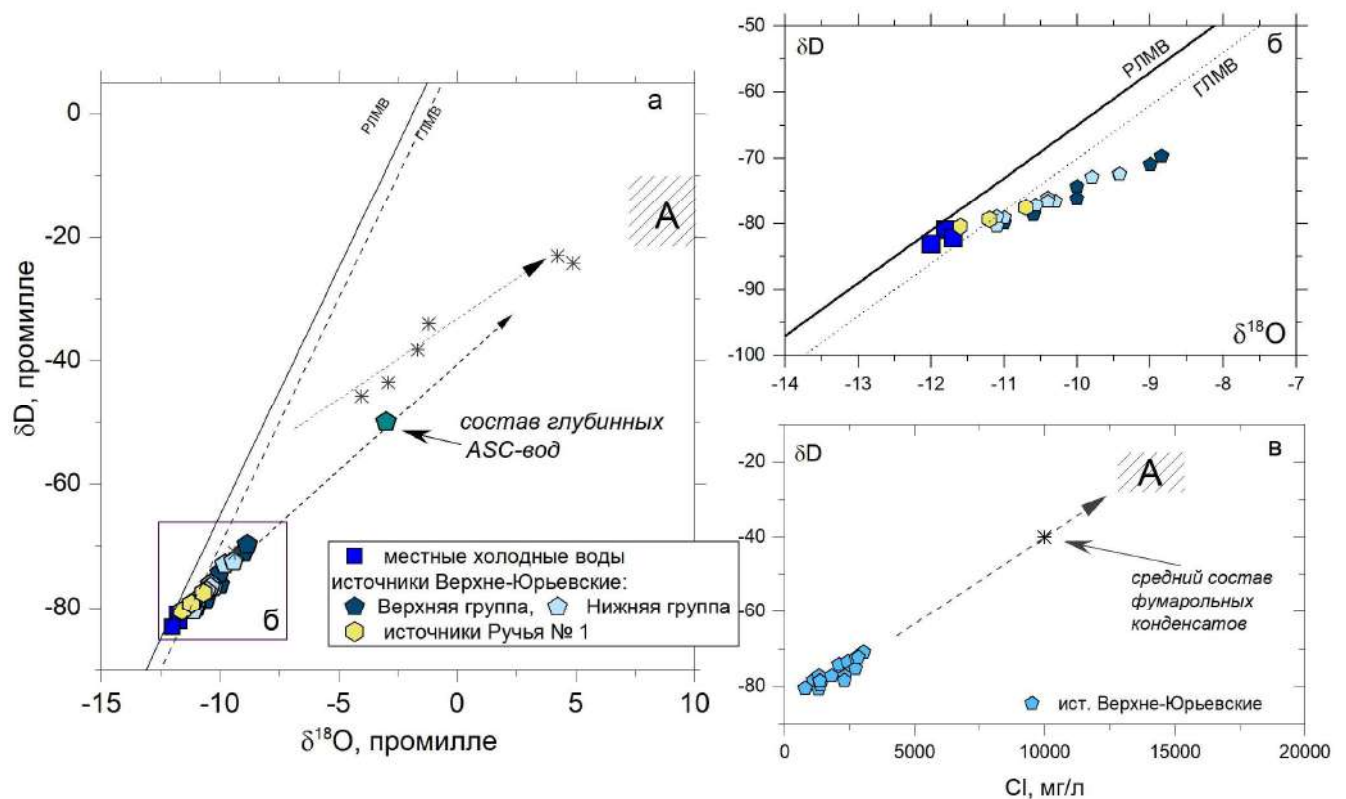


Рисунок 3.6. – Изотопный состав ASC-вод вулкана Эбеко: Отношение δD и $\delta^{18}\text{O}$ (а); то же, увеличенный фрагмент (б); Соотношение Cl к δD (в). ГЛМВ – глобальная линия метеорных вод, по [Craig, 1961], РЛМВ – региональная линия метеорных вод, по [Чешко, 1994]. Заштрихованный прямоугольник – область составов «андезитовых» вод по [Таран и др., 1989]

На графике также показаны точки составов конденсатов фумарольных газов вулкана Эбеко из работы [Taran et al., 2018], которые значительно обогащены дейтерием по сравнению с термальными водами (см. Рисунок 3.6а), но почти все имеют отрицательные значения $\delta^{18}\text{O}$, что указывает на большую долю метеорной воды в кипящем рассоле с низким рН под фумарольными полями. Диапазон $-40 \pm 10 \text{ ‰}$ для δD весьма необычен, учитывая величины, характерные для местных метеорных вод ($-80 \pm 2 \text{ ‰}$). Высокие концентрации HCl (до 0.3 моль %), в низкотемпературных фумаролах вулкана Эбеко на фоне отсутствия корреляции с дейтерием указывает на разную степень изотопного фракционирования, связанного с кипением ультракислого рассола на глубине ~250-300 м ниже вершины при температуре 250-300°C [Kalacheva et al., 2016]. Изотопный состав исходного рассола соответствует значениям $\delta\text{D} = -50 \text{ ‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = -3 \text{ ‰}$. На графике (Рисунок 3.6а), эта точка ложится на линии смешения местных метеорных, исследуемых термальных и «андезитовых» вод.

Следовательно, вклад магматической компоненты в составе ASC-вод как Курильских островов, так и других регионов мира, определяется только для источников и кратерных озер, воды которых характеризуются высокими концентрациями хлорид-ионов. Вариации в изотопном составе поверхностных вод различных островов сказываются на начальном изотопном составе термальных растворов. Максимальный вклад магматических летучих в формирование изотопного состава ASC-вод Курильских островов не превышает 15-20 %.

Необходимо отметить, что основная масса данных была получена по результатам опробования источников в межэруптивные периоды деятельности вулканов. Каким образом изменяется изотопный состав ASC-вод в период активизации вулкана удалось проследить на примере Верхне-Юрьевских источников (вулкан Эбеко, о. Парамушир). Этот вопрос будет детально рассмотрен в Главе 4.

3.2. Макрокомпонентный состав и классификация ASC-вод

В Таблицах Б1 – Б6 (Приложение Б) приведен макрокомпонентный состав термальных источников с ASC-водой вулканов Эбеко (Таблицы Б1), Синарка и Кунтоминтар (Таблица Б2), Берга и Три Сестры (Таблица Б3), Баранского (Таблица Б4), Менделеева (Таблица Б5), Головнина (Таблица Б6) по авторским данным. Во всех опробованных выходах среди анионов преобладают SO_4^{2-} и Cl^- , постоянно присутствует F^- . Основными компонентами катионной части в источниках с концентрациями более 1 мг/л являются Al^{3+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} . Термальные воды, разгружающиеся на склонах перечисленных вулканов, отличаются друг от друга по физико-химическим показателям и минерализации.

3.2.1. Корреляционные зависимости

Во всех группах ASC-вод Курильских островов содержание анионов и общая минерализация напрямую связаны с их температурой [Калачева, Котенко, 2014; Калачева и др., 2014, 2021; Kalacheva et al., 2016 и др.]. Наиболее ярким примером являются Верхне-Юрьевские источники (вулкан Эбеко, о. Парамушир), характеризующиеся максимальным разбросом значений. В наиболее горячих выходах наблюдаются самые высокие концентрации Cl^- и SO_4^{2-} , а также максимальное количество растворенных солей (Рисунок 3.7). В распределении точек по группам (Верхняя и Нижняя) нет отличий, они попадают в одно поле и формируют единый тренд, отражающий положительную корреляцию между компонентами. Подобное распределение указывает на наличие процессов разбавления термальных вод холодными грунтовыми/поверхностными водами в зоне разгрузки без изменения исходного гидрохимического типа вод. Следует отметить, что точки составов вод, по данным опробования 2003-2020 гг., находясь в границах общего тренда, в большинстве своем, располагаются на графиках выше данных 2022 г., что связано с более высокими концентрациями анионов и большей минерализацией в указанный период.

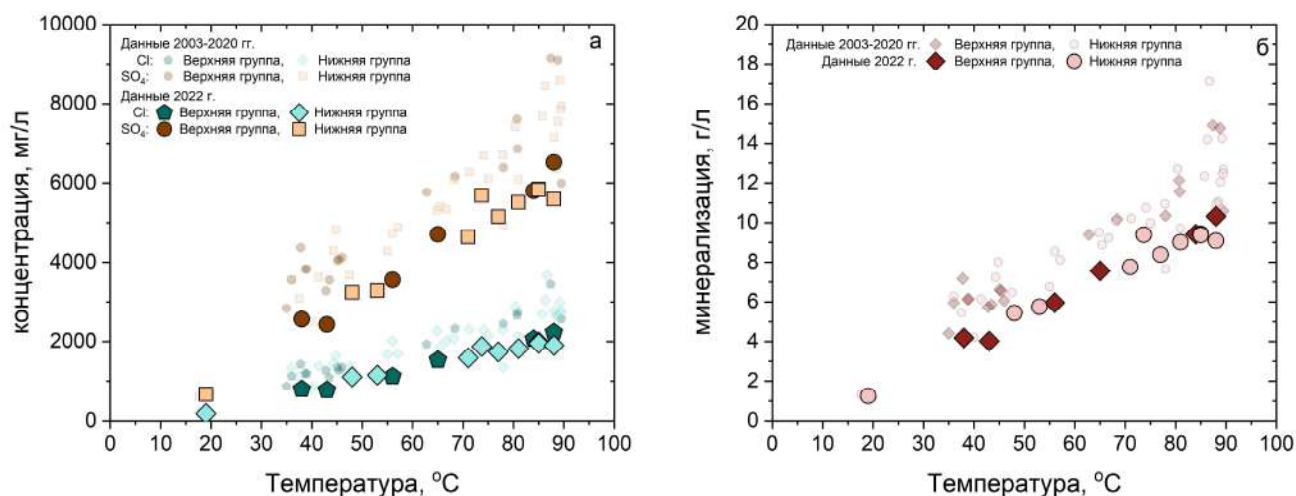


Рисунок 3.7. – Зависимость содержания Cl^- -ионов, SO_4^{2-} -ионов (а) и минерализации (б) от температуры в Верхне-Юрьевских источниках

В источниках с высокими температурами ($>80^\circ\text{C}$) при достаточно стабильной температуре и pH наблюдается изменчивость в концентрациях анионов и некоторых катионов, которую нельзя объяснить простым смешением с грунтовыми/поверхностными водами. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в Главе 4.

Связь минерализации и температуры прослеживается не только в пространстве, но и во времени. Изменение физико-химических параметров воды за счет разной степени разубоживания в отдельные годы можно проследить на примере источника «У увала» Нижней группы Верхне-

Юрьевских источников (см. точка Н10, Рисунок 2.15б). В период с 2005 по 2022 гг. содержание хлорид-ионов в воде этого выхода варьировала от 800 мг/л до 2250 мг/л, температура изменялась от 40°C до 63°C, минерализация – от 4 до 10 мг/л (Таблица 3.2). К сожалению, в периоды опробования не фиксировался его дебит, но визуальная оценка фото и видеоматериалов прошлых лет указывает на увеличение объема воды в периоды фиксирования самых низких температур.

Таблица 3.2 – Химический состав источника «У увала» в период с 2005 г. по 2022 г. [Калачева и др., 2024 (в печати)]

Год	2005	2010	2014	2016	2017	2019	2020	2022
Дата отбора	17.09	18.09	13.08	31.07	13.07	13.08	07.08	05.08
T, °C	40	64.8	41.4	44.8	36	66.7	68.2	48
pH _{лаб}	н.д.	1.53	1.44	2.45	1.67	1.61	1.61	1.64
F ⁻	30.2	н.д.	н.д.	34.1	35	57.1	58	22.9
Cl ⁻	851	2269	1383	1449	1352	2026	2056	1104
SO ₄ ²⁻	2509	5307	3622	4363	4131	6340	6207	3237
Na ⁺	64	238	130	148	131	209	200	120
K ⁺	56.6	135	36.5	105	95.2	134	115	64.4
Ca ²⁺	124	417	200	234	199	325	431	200
Mg ²⁺	53	131	82.7	90.2	82.5	138	136	83.7
Fe _{общ.}	148	237	142	268	142	249	223	116
Al ³⁺	187	508	227	438	334	540	545	299
SiO ₂	181	261	325	234	372	197	217	209
M, г/л	4.2	9.5	6.1	7.4	6.9	10.2	10.2	5.5
Примечание: н.д. – нет данных								

На Рисунке 3.8 наглядно продемонстрированы изменения состава воды источника «У увала» в разные годы опробования. В распределении всего массива данных на графиках наблюдается положительная линейная корреляция между температурой, минерализацией, содержаниями макрокатионов и концентрацией Cl⁻. Некоторый разброс концентраций Ca²⁺ может быть связан в одном случае (точки лежат ниже линии смещения) с потерей этого катиона за счет осаждения кальцийсодержащих минеральных солей по пути фильтрации в рыхлых отложениях, в другом (точки лежат выше линии смещения) - с повторным растворением ранее образованных соединений в термальной воде в более «сухие» годы опробования.

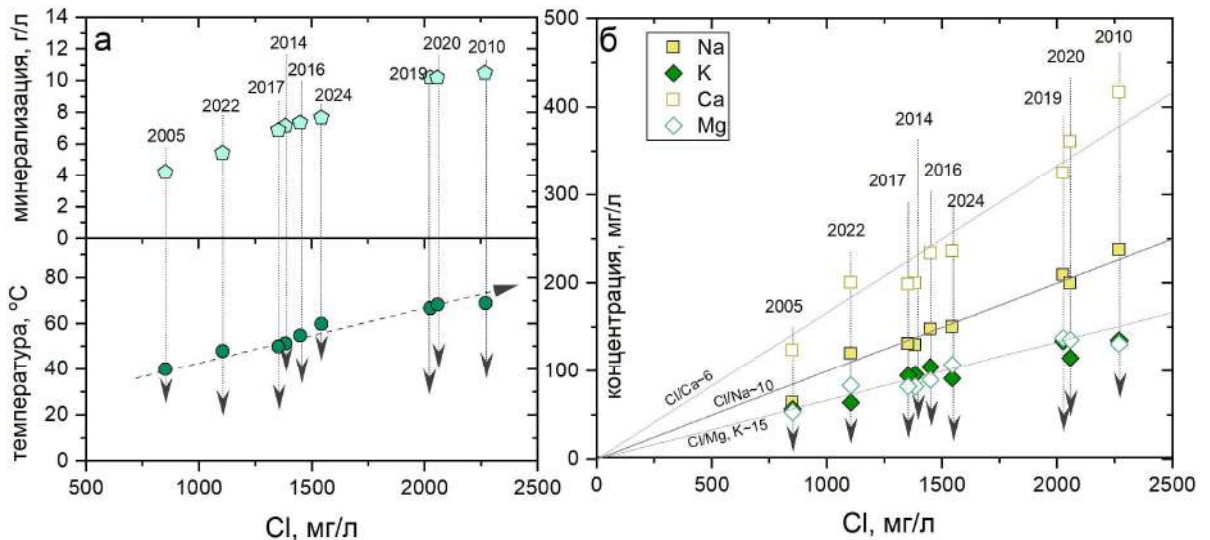


Рисунок 3.8. – Соотношения Cl/(температура, минерализация, катионы) для источника «Увала». Цифрами на графиках показан год опробования

В соотношениях анионов и катионов в Верхней и Нижней группах Верхне-Юрьевских источников также наблюдается высокая корреляция, как внутри группы, так и между источниками в целом (Рисунок 3.9). Такое распределение указывает на два фактора: 1) Помимо снижения температуры воды в ходе разбавления грунтовыми водами долины р. Юрьева, происходит закономерное снижение содержания макрокомпонентов; 2) Каждая из двух групп представляет собой индивидуальный очаг разгрузки ASC-вод, формирующихся в одном геотермальном резервуаре.

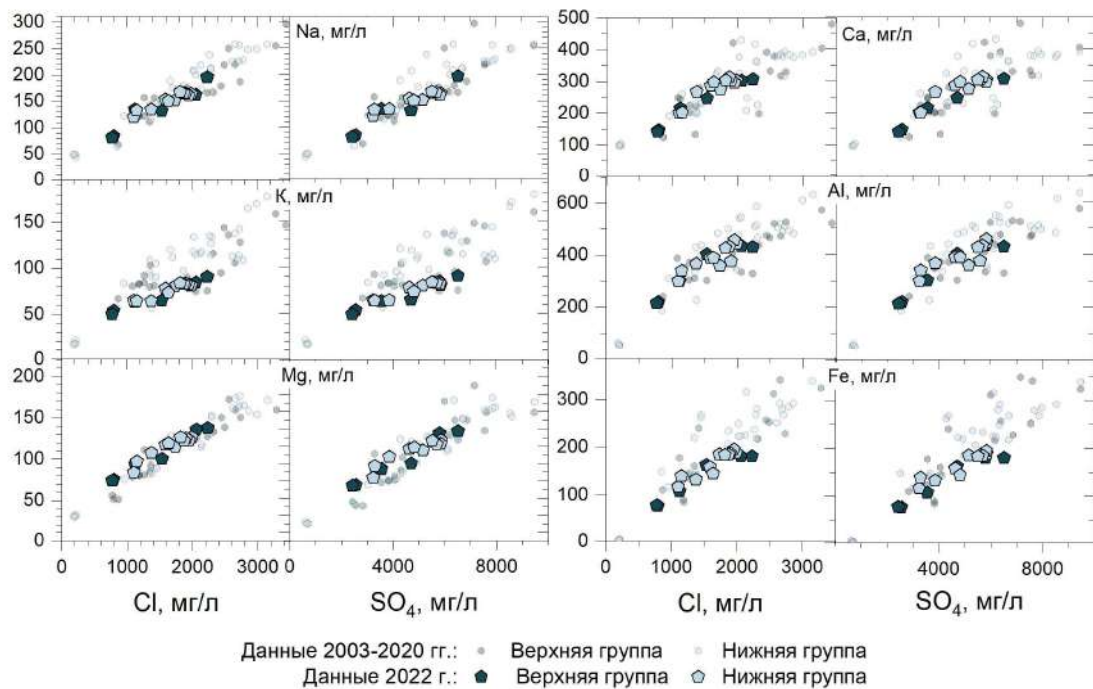


Рисунок 3.9. – Соотношение анионов и катионов в Верхне-Юрьевских источниках. Для построения графиков использован весь набор данных из базы данных ГИС «Термоминеральные воды Курильских островов»

Высокие корреляции между содержаниями анионов (SO_4^{2-} и Cl^-) и катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) с образованием различных линий смешения для каждой из групп наблюдаются также в ASC-водах вулканов Берга и Три Сестры (о. Уруп) (Рисунок 3.10). В анионном составе источники Марьинские (вулкан Берга) отличаются от источников мыса Ключевой (вулкан Три Сестры) более высокими концентрациями хлорид-ионов и, следовательно, отношением SO_4/Cl . Для них также характерны большие содержания катионов, особенно магния. Внутри каждой из представленных групп фиксируются высокие линейные корреляционные связи. Следовательно, формирование источников Марьинские происходит из одного «материнского» раствора, в разной степени разбавленного метеорными водами при движении к поверхности. Подобная ситуация наблюдается и в источниках мыса Ключевой. Эти первичные растворы двух вулканов несколько различаются, особенно отношениями Cl/SO_4 , Cl/Mg и SO_4/Mg , но в целом похожи друг на друга [Калачева и др., 2021б].

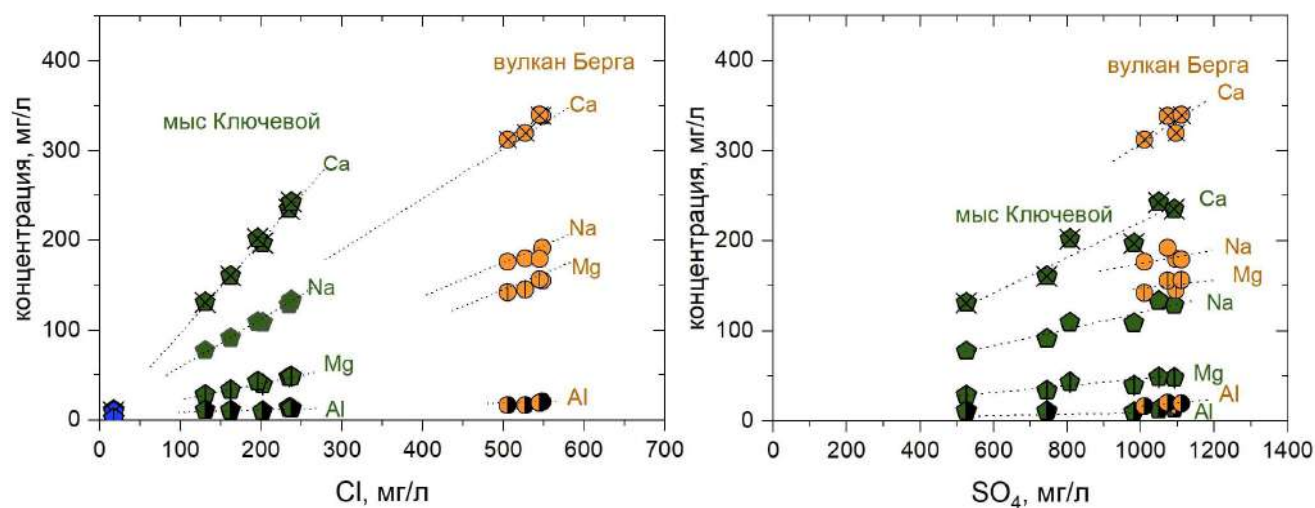


Рисунок 3.10. – Линии смешения, как корреляция между анионами и катионами в термальных водах о. Уруп

На графиках для всех групп ультракислых вод, разгружающихся на северо-восточном склоне вулкана Менделеева (о. Кунашир) (Рисунок 3.11) также наблюдается хорошая положительная корреляция. Точки для Верхне-Докторских, Нижне-Докторских и Нижне-Менделеевских источников ложатся на один тренд. На эту же прямую попадают данные, отражающие составы ультракислых вод, вскрытых неглубокими скважинами в районе Верхне-Докторских и Нижне-Менделеевских источников [Лебедев и др., 1980]. Как и в предыдущих случаях, такой тип положительной корреляции свидетельствует о единой области формирования для всех ASC-вод вулкана Менделеева [Калачева и др., 2017].

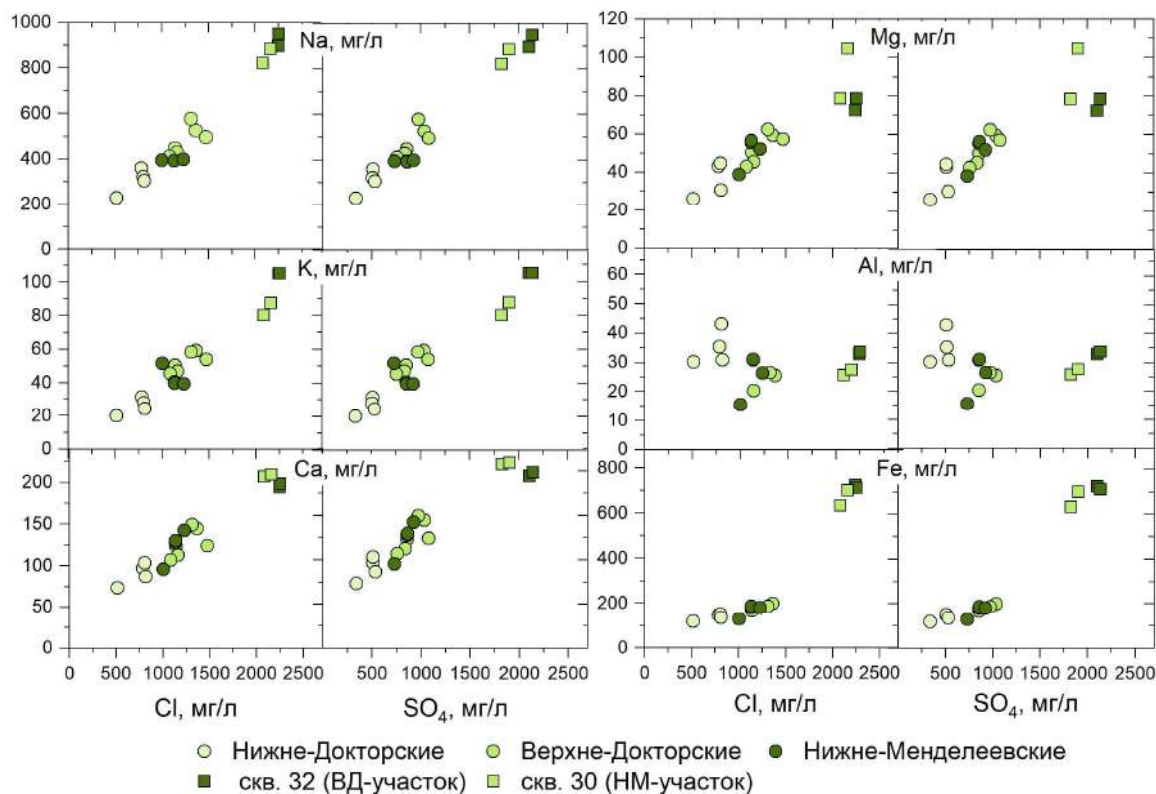


Рисунок 3.11. – Отношение катионов к анионам в термальных водах вулкана Менделеева по данным опробования 2017 и 2022 гг. Данные по скважинам из [Лебедев, Никитина, 1977]

3.2.2. Отношение Cl/V

Весовые отношения Cl/V для ультракислых вод большинства рассматриваемых вулканогидротермальных систем близки к магматическим значениям, найденным для высокотемпературных газов вулкана Кудрявый (Рисунок 3.12) [Taran et al., 1995].

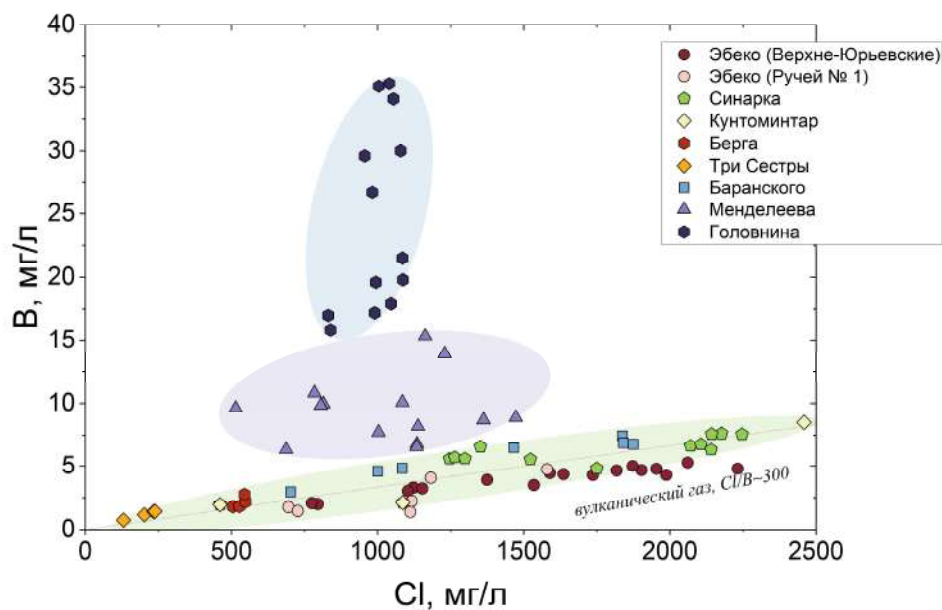


Рисунок 3.12. – Соотношение Cl к концентрации бора в термальных водах вулканов Курильских островов

Распределение точек формирует единое узкое облако, вытянутое вдоль линии смещения с вулканическим газом. Это свидетельствует о примерно единых условиях формирования за счет приповерхностного смешения подземных вод с вулканическими газами с высоким содержанием HCl в разных пропорциях. В западной литературе для этого механизма принят термин «scrubbing», т.е. «очистка». Таким образом, близповерхностные подземные воды в соответствующих условиях «очищают» магматические газы от кислых компонентов [Symonds et al., 2001].

В водах вулканов Менделеева и Головнина наблюдаются более высокие значения бора, что указывает на дополнительный источник его поступления, возможно с термальными водами другого типа или привнос паровой фазой [Николаева, Бычков, 2007]. Часть бора может попадать в раствор из измененных вмещающих пород, как показано в работах [Bernard et al., 2011; Bégué et al., 2017 и др.].

3.2.3. Отношение SO_4/Cl

В работах [Varekamp et al., 2000; Delmelle, Bernard, 2015] отмечено, что соотношение главных анионов SO_4/Cl в ультракислых водах зависит не только от исходного состава поступающего газа ($(\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2)/\text{HCl}$), но и от особенностей диспропорционирования SO_2 в растворе. В случае, если ASC-воды образуются только по механизму растворения магматических газов в близповерхностных подземных водах, примерно 3/4 серы должно переходить в сульфат-ион ($4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S} + 6\text{H}^+$). Среднее молярное отношение S/Cl в высокотемпературных вулканических газах зон субдукции, согласно оценкам [Taran, Zelenski, 2015; Taran et al., 2018], составляет 3.7 ± 2.1 . Однако, такое отношение, или близкое к нему, есть только в ультракислых источниках, формирующихся непосредственно вблизи фумарольных выходов в кратере вулкана Кунтоминтар (о. Шиашкотан) (Рисунок 3.13). Из мировых систем такие отношения характерны для источников вулканов Невадо дель Руис (Колумбия), Папандаян (Индонезия) и Зао (Япония) (Таблица A1). Результаты термохимического моделирования образования ультракислых вод по механизму растворения магматических газов в подземных водах показывают, что конечное отношение SO_4/Cl зависит также от отношения вода/порода [Hedenquist, Taran, 2013]. Чем оно выше, тем выше отношения SO_4/Cl , при этом низкие отношения обеих величин должны сопровождаться повышением pH.

Диапазон молярных отношений SO_4/Cl в ASC-водах Курильских островов составляет 0.2-3.0 (см. Рисунок 3.13). Данное отношение в ультракислых кратерных озерах и термальных источниках варьирует достаточно сильно, но в среднем близко к единице [Varekamp, 2015; Taran, Kalacheva, 2020]. Максимальные значения характерны для вод, формирующихся в кратере

вулкана Кунтоминтар и вулкана Берутарубе ($SO_4/Cl = 2.8$), в водах вулкана Три Сестры ($SO_4/Cl = 1.5$). В источниках с максимально низкими значениями pH (Верхне-Юрьевские и Голубые озера) $SO_4/Cl \sim 1$. Для остальных ASC-вод Курильских островов соотношение $SO_4/Cl < 1$. Это может быть связано как с потерей серы при подъеме воды к поверхности (и/или на поверхности) за счет осаждения сульфатных минералов (ярозит, ангидрит, гипс и др.), так и за счет смешения с глубинными хлоридными термальными водами, как правило, обедненными сульфатом. Другими словами, только по отношению SO_4/Cl трудно предложить механизм образования анионного состава ASC-вод.

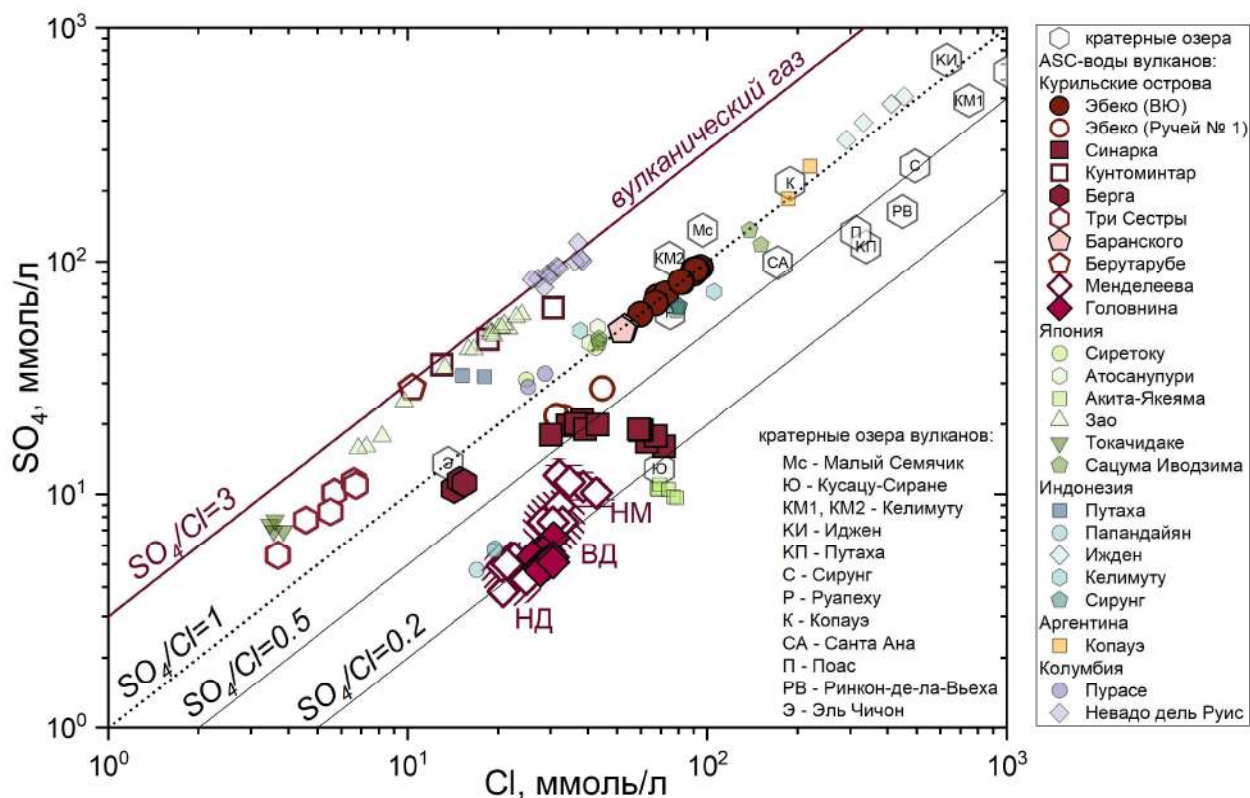


Рисунок 3.13. – Отношение SO_4/Cl в ASC-водах Курильских островов и мира. Линиями показаны соответствующие молярные отношения SO_4/Cl (0.2, 0.5, 1 и 3). Значения отношения SO_4/Cl для ASC-вод разных регионов мира получены на основании данных, представленных в Таблице А1

Расположение точек для одной группы источников вдоль одной линии (разные концентрации SO_4^{2-} и Cl^- с одинаковым отношением этих анионов), указывает на различную степень разбавления ультракислых терм грунтовыми/поверхностными водами, как в случае, например, Верхне-Юрьевских источников. Все точки расположены вдоль линии отношения $SO_4/Cl = 1$. Молярное отношение SO_4/Cl в других источниках вулкана Эбеко (источники Ручья № 1) характеризуются более низким значением (~ 0.7). Учитывая более низкую, по сравнению с Верхне-Юрьевскими источниками, минерализацию термальных вод, разгружающихся в долине Ручья № 1, можно предположить, что в формировании анионного

состава ASC-вод привершинной области постройки вулкана Эбеко принимали участие магматические газы, значительно «отфильтрованные» в основном резервуаре гидротермальной системы, питающем Верхне-Юрьевские источники. Более низкое соотношение SO_4/Cl может также быть вызвано потерей серы при выходе вод на поверхность.

Отношение сульфат/хлор в источниках Голубые озера (вулкан Баранского), как и в Верхне-Юрьевских источниках (вулкан Эбеко) равно единице, но при более низких концентрациях сульфат- и хлорид-ионов.

Несмотря на то, что источники вулканов Берга и Три Сетры достаточно похожи по химическому составу в целом, каждая из групп этих ASC-вод, как было показано выше, несколько отличается от другой содержаниями основных компонентов. Отношение SO_4/Cl в источниках отличается практически в два раза (~ 0.7 для источников Марьинские 1.5 – для источников мыса Ключевой). Разница достигается более высокими концентрациями хлорид-ионов в водах вулкана Берга, при примерно равном содержании сульфат-ионов.

Термальные воды вулкана Синарка, разгружающиеся на нескольких площадках (ист. Агломератовые) отличаются между собой отношением SO_4/Cl . На Рисунке 3.14а эта разница продемонстрирована более наглядно. Самые высокие значения наблюдаются в источниках Площадок 2, 4 и 5 (0.5-0.7), а в проявлениях Площадок 1 и 3 – они колеблются в диапазоне 0.25-0.3. Такой разброс, возможно, связан с разными объемами осаждения осадка, содержащего сульфатные минералы, на участках выходов термальных вод на поверхность.

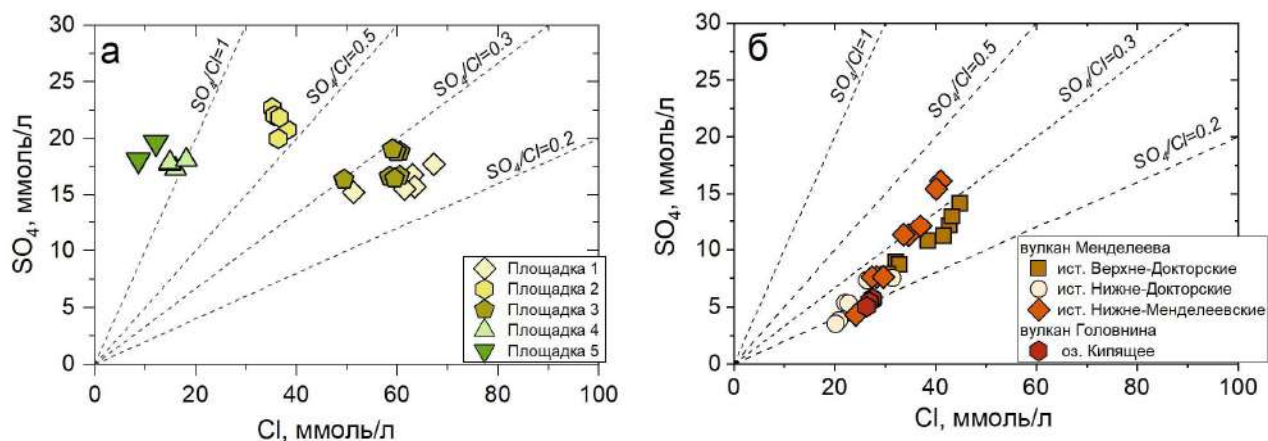


Рисунок 3.14. – Отношение SO_4/Cl в водах вулкана Синарка (а) (о. Шиашкотан) и водах вулкана Менделеева и Головнина (о. Кунашир) (б)

Отношение SO_4/Cl в водах вулкана Менделеева ~ 0.2 . При детальном рассмотрении данных (Рисунок 3.14б) становится очевидным, что все три группы источников (Нижне-Менделеевские, Верхне-Докторские и Нижне-Докторские) образуют единый тренд, но формируется он не за счет смешения ультракислых вод с холодными потоками, а за счет

смешения с термальной водой другого состава, в которой концентрация хлорид-ионов составляет 10-20 ммоль/л или 350-700 мг/л.

В результате гидрохимического опробования по всей площади оз. Кипящее (кальдера Головнина, о. Кунашир) было выявлено [Калачева и др., 2023], что отношение SO_4/Cl воды озера в пробах, отобранных в прибрежной зоне, несколько отличается от значений, что получены из его центральной части. Среднее мольное отношение SO_4/Cl в первом случае составляет 0.18, а во втором, за счет более высоких концентраций сульфат-иона, немного выше – 0.20. При этом поинтервальное опробование в центре озера, включая участок с максимальными глубинами, не выявило значимых колебаний как в содержании сульфат- и хлорид-ионов, так и их соотношениях по всему глубинному профилю. При постоянном весовом отношении $\text{SO}_4/\text{Cl} = 0.5$, с глубиной несколько возрастают концентрации хлорид- и сульфат-ионов. Из общей картины выбивается один участок озера (см. точка отбора Оц-2 на Рисунке 2.36), в которой, как на поверхности, так и на глубине 5 и 10 м концентрации хлорид- и сульфат-ионов отличаются от значений, полученных для других мест опробования. С глубиной наблюдается уменьшение содержания Cl^- при увеличении SO_4^{2-} , соотношение SO_4/Cl в придонной части равно 0.3. Следует отметить, что на этом участке был измерен максимальный, значительно превышающий полученные данные для других участков, поток CO_2 с поверхности озера [Калачева и др., 2023]. Повышенный поток углекислого газа может быть связан с увеличенным потоком гидротермального флюида к поверхности, который фиксируется на воде в виде кольцевой структуры, сформированной расходящимся потоком термальных вод («грифоном»). В геохимическом плане восходящий поток отбивается изменением соотношения SO_4/Cl .

3.2.4. Отношения $\text{SO}_4/\text{Cl}/\text{F}$

Характерной особенностью высокотемпературных вулканических газов является высокие концентрации HF. Согласно [Taran, Zelenski, 2015], у островодужных газов мольное отношение Cl/F равно 11 ± 4 . Следовательно, в ASC-водах должен присутствовать фторид-ион в высоких концентрациях, и этот показатель может служить одним из сильных индикаторов непосредственного магматического вклада в формирование ультракислых вод. Однако, концентрации F^- в водах данного типа, варьируют в широких пределах, от единиц до тысячи мг/л (Таблица А1, Таблицы Б1-Б7), что может являться следствием разных процессов. В работе [Taran, Kalacheva, 2020] предложен новый подход к графическому отображению анионного состава, используя треугольную диаграмму $\text{Cl}-\text{SO}_4-20\text{F}$. На этой диаграмме область распространения термальных вод, образовавшихся при растворении магматических газов, отделена от области «смешанных» вод, химический состав которых частично сформирован другими процессами

3.2.5. Отношения катионов

Катионный состав ультракислых вулканических вод в ряде случаев может служить индикатором их образования. Химический состав этих вод является прямым отражением состава вмещающей породы, являющейся источником большинства катионов. Поскольку поднимающиеся магматические газы уже взаимодействовали с окружающими породами при высоких температурах ($>600^{\circ}\text{C}$) на больших глубинах, то помимо CO_2 , S, Cl и F они также могут приносить в гидротермальную систему некоторые летучие элементы, что более детально будет рассмотрено ниже.

Следует отметить, что неравномерное по времени выщелачивание отдельных минералов из матрицы породы, осаждение вторичных минералов при изменении pH раствора или смешение с водами другого (контрастного) типа может привести к трансформации химического состава образованных термальных вод.

На треугольной диаграмме (Рисунок 3.16а), построенной в молярных единицах, показана область состава наиболее распространенных вулканических пород от базальта до риолита. В основу построения легли средние концентрации пород известково-щелочного ряда, характерные для Курильской островной дуги (см. Глава 2.1.2). Так как ультракислые воды, как правило, почти полностью растворяют породу (за исключением кремнезема), то точки, отражающие их катионный состав, должны преимущественно лежать в заштрихованной области. Изменение соотношений катионов может происходить под влиянием двух наиболее вероятных факторов [Taran, Kalacheva, 2020]:

1) Изменение pH раствора. При достижении pH значения 2.5 происходит осаждение алюминия, при достижении значений ~ 3 – железа. В результате раствор резко обедняется относительно этих компонентов, а точки их состава на графике оказываются сдвинутыми к оси $(\text{Ca}+\text{Mg})/2(\text{Na}+\text{K})$, на Рисунке 3.16а показано стрелкой «увеличение pH».

2) Смешение с другим типом вод. При участии хлоридных натриевых вод в формировании химического состава ультракислых $\text{SO}_4\text{-Cl}(\text{Cl-SO}_4)$ вод увеличивается относительная концентрация натрия (+калия), что также показано на рисунке отдельным трендом (Рисунок 3.16а).

На Рисунке 3.16б представлены катионные составы некоторых ультракислых озер, по данным из Таблицы А1. Точки большинства из них попадают в область породных отношений. Исключение составляет кратерное озеро вулкана Эль Чичон, в котором происходит обогащение натрий-ионов за счет смешения с хлоридными натриевыми водами [Taran et al., 1998]. Катионный состав озера вулкана Уайт Айленд формируется с участием морских вод с высоким содержанием натрия [Christenson et al., 2017].

На Рисунке 3.16в на примере кратерного озера вулкана Руапеху (Новая Зеландия) показано, как даже небольшое изменение рН в сторону увеличения может менять соотношение основных катионов.

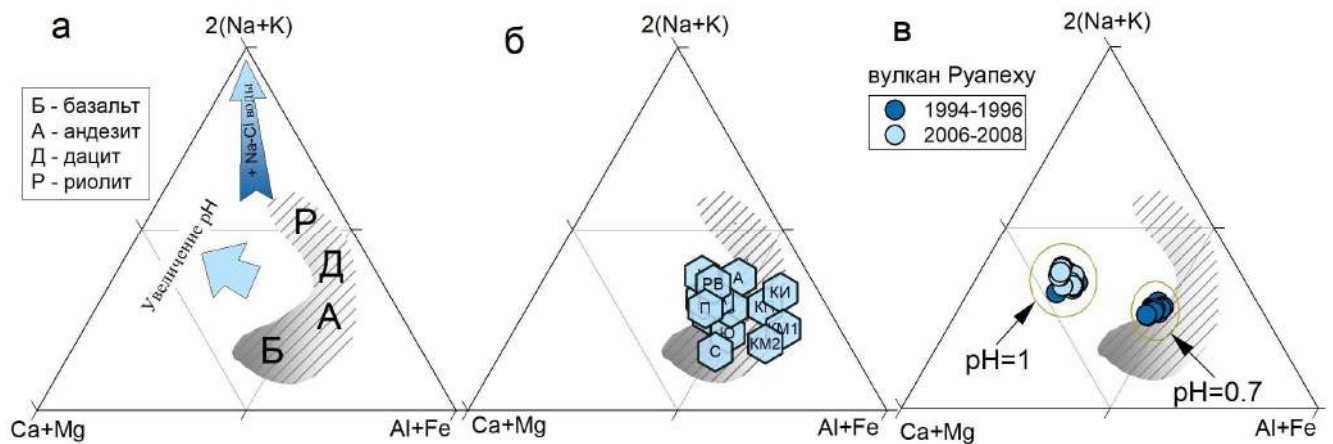


Рисунок 3.16. – Основные тренды изменения катионного состава ASC-вод(а); катионные составы ультракислых кратерных озер Тихоокеанского обрамления (б); сдвиг в катионном составе кратерного озера вулкана Руапеху после изменения рН воды [Christenson, 2000; Christenson et al., 2010] (в). Заштрихованная серая область – состав средних островодужных вулканических пород. Шифры кратерных озер соответствуют Таблице А1

На Рисунке 3.17 приведены треугольные диаграммы катионных составов для ASC-вод Курильских островов и полуострова Камчатка. Для источников вулкана Эбеко (о. Парамушир), Баранского и Берутарубе (о. Итуруп), а также для кратерных озер вулканов Горелый и Малый Семячик (п-ов Камчатка) характерны отношения, аналогичные или близкие к отношениям вмещающих пород.

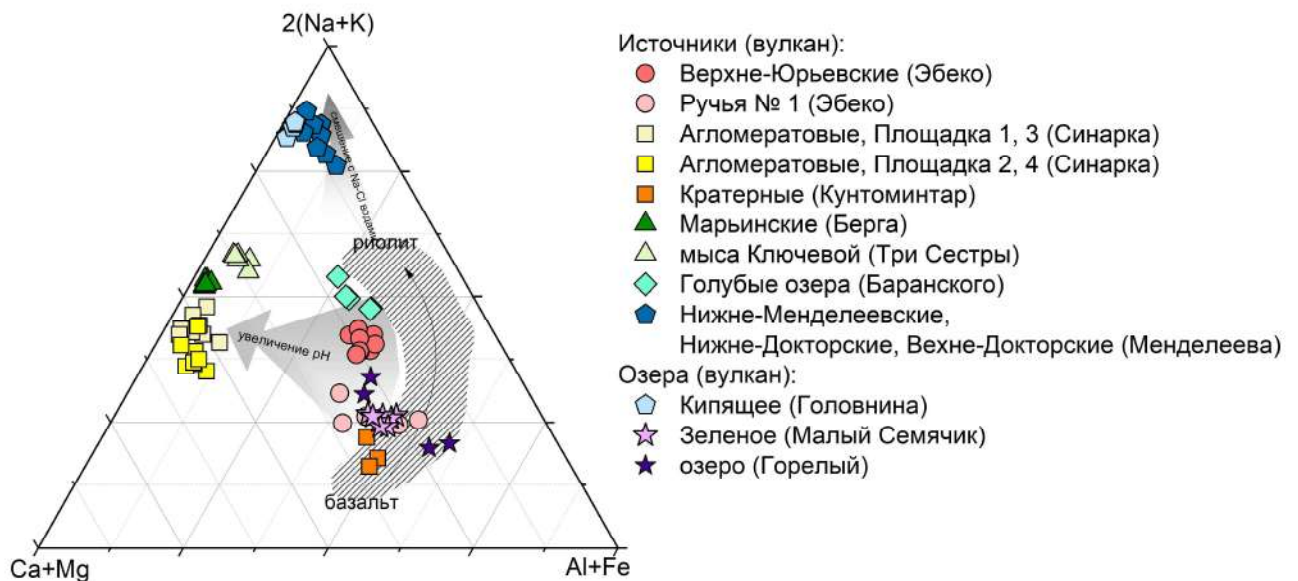


Рисунок 3.17. – Диаграмма катионного состава ASC-вод Курильских островов. Затененная область представляет примерный состав пород от базальтов до риолитов, характерных для Курильской дуги. Стрелками показаны тренды изменения отношений катионов вследствие разных процессов

Для термальных вод вулкана Эбеко, как Верхне-Юрьевских источников, так и источников Ручья № 1, отношение катионов близкое к породному, но в термальных водах привершинной части доля $\text{Na}+\text{K}$ меньше, чем в разгрузках северо-западного склона. В область базальтовых и андезибазальтовых пород попадают точки составов вод кратерных озер вулканов Малый Семячик и Горелый, а также источники, образующиеся в кратере вулкана Кунтоминтар. Точки, отражающие отношение катионов в составе вод источников Голубые озера (вулкан Баранского) сконцентрированы в области распространения риолитовых пород. Это связано с особенностями строения вулкана, для которого характерно наличие кислых разностей. Риолитами сложен и молодой экструзивный купол вулкана [Таран и др., 1995].

Ярко выраженный тренд в сторону потери алюминия и железа, связанный с более высокими значениями pH воды, наблюдается в источниках вулканов Синарка (о. Шиадокотан), Берга и Три Сестры (о. Уруп). Для этих вод pH колеблется от 2.8 до 3.1, а разгрузки сопровождаются протяженными плащами осадков, содержащих гидроокислы железа и алюминия с примесью сульфатов, включая швертманнит [Калачева и др., 2021б].

Точки, отражающие соотношения катионов в ASC-водах о. Кунашир, занимают компактную область вблизи угла $2(\text{Na}+\text{K})$. Это означает, что в водах источников, расположенных на склонах вулкана Менделеева, а также в оз. Кипящее кальдере вулкана Головнина, происходит смешение с хлоридно-натриевыми водами.

Следовательно, по соотношению анионов и катионов ASC-воды Курильских островов можно разделить на три группы: В первую группу «классических» ультракислых $\text{SO}_4\text{-Cl}$ вод попадают источники вулканов Эбеко и Баранского, в катионном составе которых преобладают Al и Fe. Во вторую, «разбавленную» холодными грунтовыми водами, входят термальные воды $\text{Ca-Cl-SO}_4(\text{SO}_4\text{-Cl})$ 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.

3.2.6. Отношение вода/порода и коэффициенты переноса элементов

Для детального изучения полученных распределений в отношениях основных катионов, рассмотрим поведение главных породообразующих элементов в составе каждой группы ASC-вод Курильских островов.

Классические ASC-воды. Распределение точек на диаграмме отношений концентрации Mg, Na, K, Ca, Fe, Al, Mn и Ti в воде Верхне-Юрьевских источников относительно средних их содержаний во вмещающих породах (Рисунок 3.18а) указывает на практически конгруэнтное растворение последних. В качестве исходной породы взяты недавно опубликованные [Котенко и

др., 2023] составы разновозрастных андезитов вулкана Эбеко, представленные в Главе 2 (Таблица 2.3). 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 около 5 грамм. Обоedнение вод в отношении Ti и Si типично для ультракислых вод активных вулканов. Как показано в работе [Varekamp, 2015], это может быть связано, в первую очередь, с низкой растворимостью соединений титана даже в очень кислых условиях и осаждением кремнистых соединений (аморфный кремнезем, кристобалит и т.д.) при снижении температуры воды.

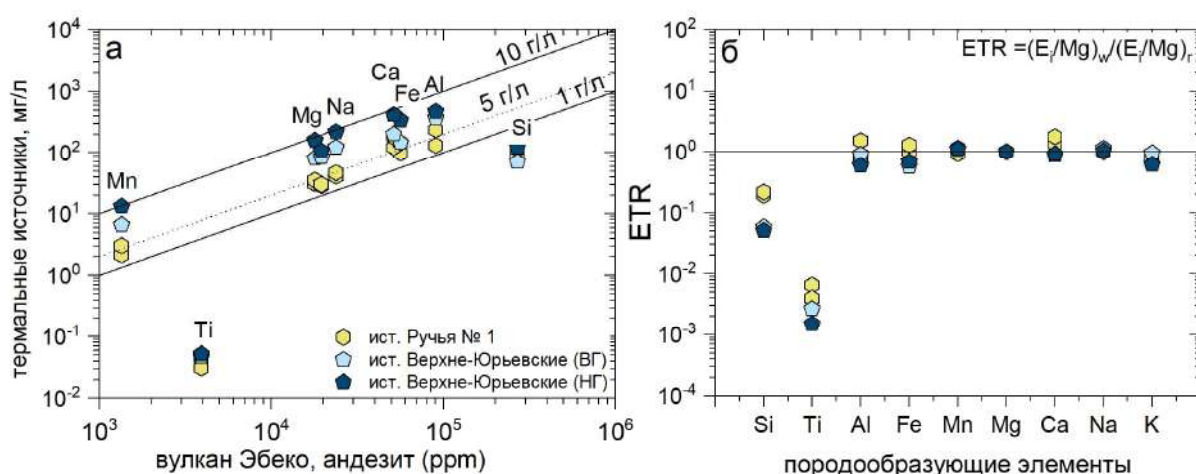


Рисунок 3.18. – Диаграмма соотношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» (а) и коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) для ASC вод вулкана Эбеко (б). На (а) показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде – от 1 до 10 г/л. Состав пород по [Котенко и др., 2023]

Рассчитанные для термальных вод коэффициенты переноса элементов ETR [Pasternack, Varekamp, 1994], также подтверждают изохимическое растворение пород ультракислыми водами вулкана Эбеко (Рисунок 3.18б). ETR для элемента E_i определяется как $ETR_i = (E_i/Mg)_p / (E_i/Mg)_{\text{порода}}$ (см. Глава 2.2.3). В исследуемых водах ETR для большинства катионов (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K) имеет значения, близкие к единице, то есть для этих элементов характерно схожее с магнием поведение. Наблюдаемый небольшой разброс, возможно, вызван различиями в скорости выщелачивания или образования вторичных фаз. Исключение составляют выше рассмотренные Si и Ti, величина ETR для которых значительно ниже единицы.

Некоторое обогащение ультракислых вод по сравнению с вмещающими породами щелочными металлами (K и Na) выявляется в водах источников Голубые озера (Рисунок 3.19). Концентрации Al, Fe, Ca, Mg, Mn и Si при этом соответствуют полному растворению примерно 1 г породы в литре воды. Следует отметить высокие значения Si, также попадающие на линию растворения пород. Вероятнее всего, это объясняется равновесием с аморфным кремнеземом,

растворимость которого около 400 мг/л при 100°C (например, [Ellis, Mahon, 1977]). Формирование кремнистых отложений начинается только при смешении термальных вод с речными и продолжается по руслу дренирующего водотока.

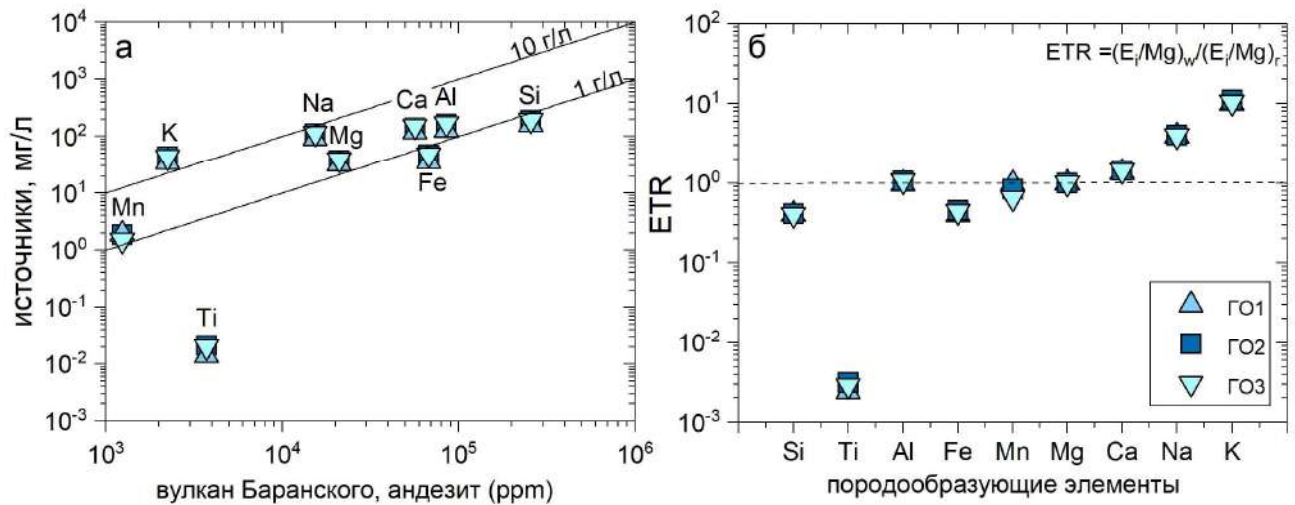


Рисунок 3.19. – Диаграмма отношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» в единицах ppm = мг/л = мг/кг (а) и коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) в ASC-водах вулкана Баранского (б). Шифры точек совпадают с Таблицей 2.11

Разбавленные ASC-воды. Диаграмма соотношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» для источников Агломератовые (вулкан Синарка) демонстрируют дефицит в воде алюминия и железа по сравнению со вмещающими породами (Рисунок 3.20а). Для сравнения использован состав экструзивного купола вулкана (андезит) по данным опробования 2016 г.

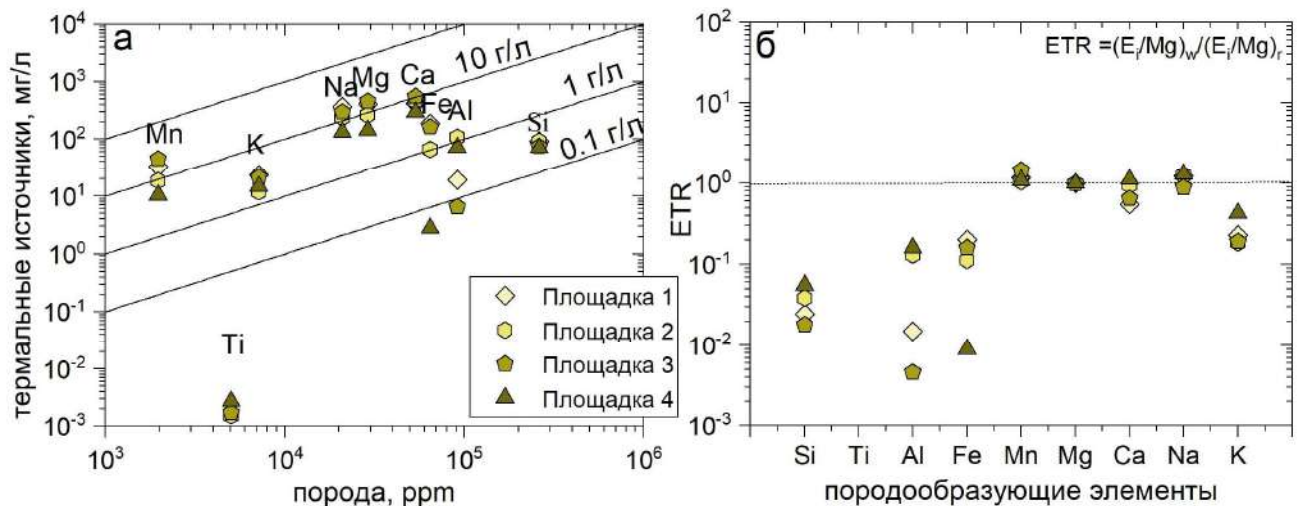


Рисунок 3.20. – Диаграмма соотношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» (а) и коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) (б) в ист. Агломератовые (вулкан Синарка). На (а) показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде – от 1 до 10 г/л

Содержание кальция, магния, натрия и марганца в целом эквивалентны растворению 10 г породы в литре воды, тогда как потеря Al и Fe может возникнуть за счет осаждения после выхода термальных вод на поверхность по мере роста pH, как обсуждалось выше. Как и для рассмотренных классических ультракислых вод, воды источников вулкана Синарка обеднены в отношении Ti и Si.

Рассчитанные коэффициенты переноса элементов (ETR), также подтверждают близкое к изохимическому растворению пород для термальных вод вулкана Синарка с последующим вторичным осаждением (см. Рисунок 3.20б). В исследуемых водах ETR для Mn, Ca, Na, имеет значения, близкие к единице. Потеря калия параллельно с алюминием может быть связана с образованием алуниита в близповерхностных условиях.

Схожая ситуация характерна и для других представителей разбавленных ASC-вод. Распределение точек на бинарных диаграммах соотношений концентраций основных породообразующих элементов в источниках относительно средних их содержаний во вмещающих породах для вод вулканов Берга и Три сестры (о. Уруп) (Рисунок 3.21) подтверждает растворение пород с последующим осаждением вторичных минералов. Полученные распределения точек также показывают существенное обеднение термальных вод по сравнению с вмещающими породами, помимо традиционных для ASC-вод кремнезема и титана, алюминием и железом, тогда как концентрации Na, Ca, Mg, Mn соответствуют полному растворению примерно в 8-10 г породы в литре воды для вулкана Берга и 5-8 г/л для источников мыса Ключевой.

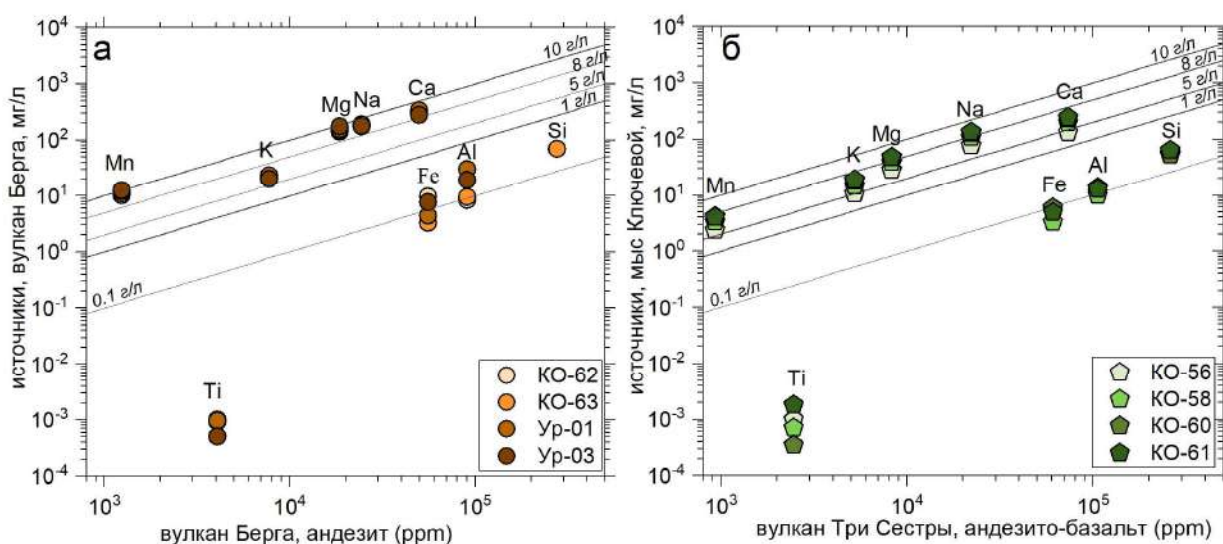


Рисунок 3.21. – Диаграмма отношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» в единицах ppm = мг/л = мг/кг для ультракислых вод вулканов Берга (а) и Три Сестры (б). Показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде. Шифры точек опробования соответствуют Таблицам 2.8 и 2.9

Рассчитанные коэффициенты переноса элементов (ETR), также подтверждают ранее сделанные выводы о близком к изохимическому растворению пород для ASC-вод вулканов Берга и Три Сестры с последующим вторичным осаждением (Рисунок 3.22). В исследуемых водах ETR для Mn, Ca, Na, K, имеет значения, близкие к единице, тогда как Al, Fe, Ti и Si находятся значительно ниже линии растворения породы.

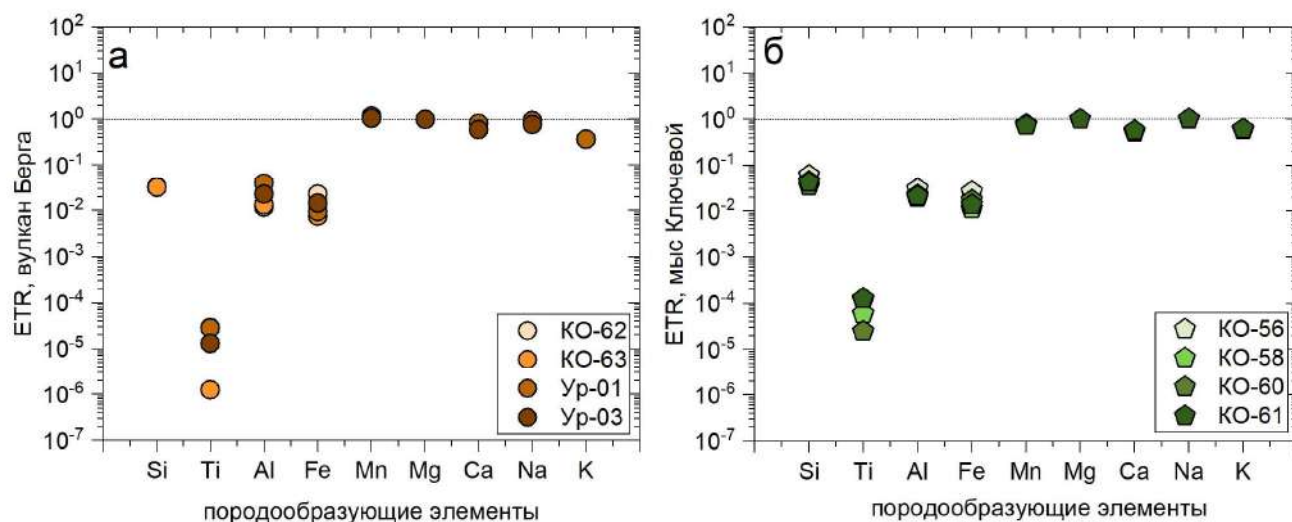


Рисунок 3.22. – Коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) в ультракислых водах вулкана Берга (а) и Три Сестры (б). Шифры точек опробования соответствуют Таблицам 2.8 и 2.9.

Смешанные ASC-воды. В распределении точек составов ультракислых вод вулканов Менделеева и Головнина (оз. Кипящее) нет четкой картины (Рисунок 3.23).

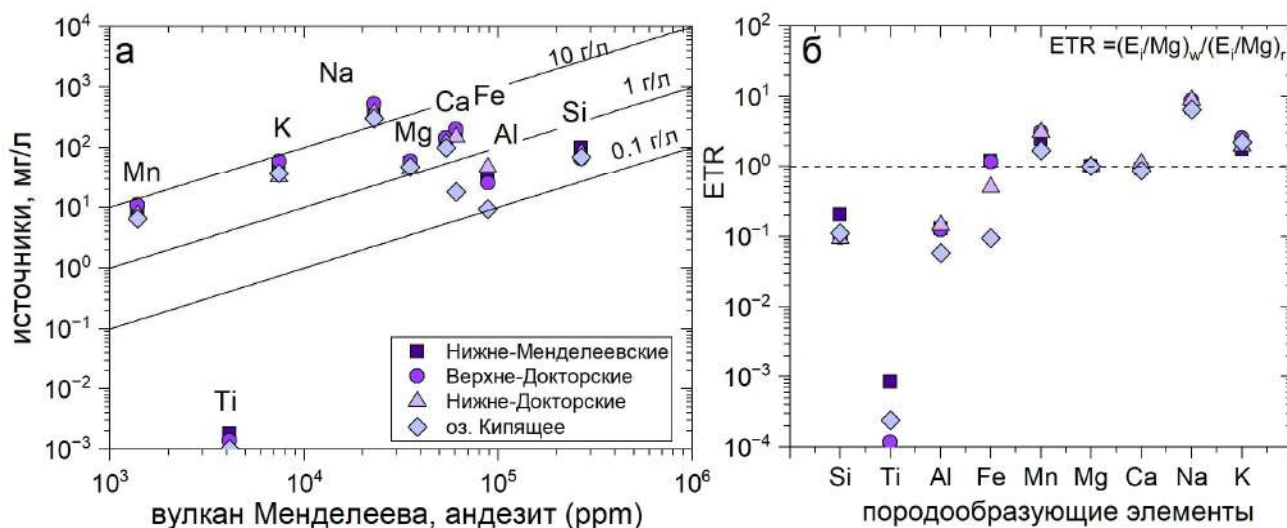


Рисунок 3.23. – Диаграмма отношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» в единицах ppm = мг/л = мг/кг (а) и коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) в ASC-водах вулканов Менделеева и Головнина (б)

Распределение породообразующих элементов для всех групп источников практически идентично, но наблюдается большой разброс в величинах: так концентрация натрия эквивалентна растворению более 10 г породы/литр, К и Мп – 8 г породы/литр, Mg и Са – 1 г породы/литр. Это также подтверждает (выявленное ранее по отношениям анионов и катионов) более сложное, чем простое растворение пород, формирование итогового химического состава термальных вод, а также дополнительный источник натрия за счет смешения с хлоридными натриевыми водами.

3.3. Поведение микроэлементов в ASC-водах

Как показано выше, ASC-воды областей активного вулканизма формируются за счет растворения/конденсации магматического пара в грунтовых водах. Магматический пар переносит летучие соединения металлов и металлоидов [например, Pokrovski et al., 2013 и ссылки в этой работе], захваченные при взаимодействии с окружающими породами при высоких температурах ($>600^{\circ}\text{C}$) на больших глубинах. Работами М. Зеленского (2003) показано, что с газами вулкана Мутновский ежедневно на поверхность выносятся до 7.5 кг тяжелых металлов (Cd, Tl, Pb и Bi), несколько сотен килограммов мышьяка, бария и натрия. Кроме того, в виде аэрозоля, представленного фрагментами пород и агрегатами вторичных минералов, выносятся породообразующие элементы и весь набор микроэлементов, включая лантаноиды. В газовой фазе преимущественно в виде галогенидов происходит транспорт В, As, Se, Te, Br, I, Na, Fe, Cd, Tl, Pb, Bi. Подобная тенденция к перераспределению переносимых вулканическими парами элементов ранее выявлена и для других вулканов, (например, Колима (Мексика) [Taran et al., 2001]; Толбачик (Камчатка), [Zelenski et al., 2014]). Следует отметить, что подавляющая часть элементов, выносимая высокотемпературными фумаролами, рассеивается в атмосфере, в зонах разгрузки фумарол осаждаются только незначительная часть [Зеленский, 2003, Чаплыгин, 2009]. В основном, накопление происходит непосредственно в серных постройках и сублиматах (например, [Shevko et al., 2018]). В низкотемпературных парогазовых выходах большая часть элементов осаждается на стенках газовыводящих каналов по градиенту температуры, и только некоторая часть может достигать поверхности в виде аэрозолей [Zelenski et al., 2014; Taran et al., 2018]. Таким образом, кроме макрокомпонентов и микроэлементов, перешедших в воду за счет растворения вмещающих пород, необходимо учитывать и возможность обогащения раствора рядом элементов, поступающих с магматическим флюидом.

Данных по содержанию микроэлементов в ASC- водах Курильских островов не так много. Во второй половине XX-го века были проведены работы по изучению металлоносности ультракислых сульфатно-хлоридных вод вулканов Менделеева, Головнина и Эбеко [Зеленов,

1972; Лебедев, Никитина, 1977; Никитина Л., 1978; Никитина, 1988; Фазлуллин, 1999 и др.]. Анализ микроэлементов проводился методами «мокрой» химии, спектрофотометрии, атомной абсорбции (AAS), в редких случаях – методом нейтронной активации. Появление многих элементов в составе термальных вод связывалось с активизацией магматического очага. Нашими работами [Калачева и др., 2017, 2021, 2022, 2023; Kalacheva et al., 2015, 2016, 2017] рассмотрено поведение широкого круга микроэлементов в ультракислых сульфатно-хлоридных водах всех задействованных в данном исследовании гидротермальных систем. Данные по содержанию элементов были получены путем аналитических работ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, см. Глава 2.2. Методы исследования).

3.3.1. Общая характеристика микроэлементного состава

Микрокомпоненты, включая полный набор редкоземельных элементов (РЗЭ), проанализированы в водных пробах вулканов Эбеко, Синарка, Кунтоминтар, Берга, Три Сестры, Баранского, Менделеева и Головнина, (Таблицы Б7 – Б9, Приложение Б).

В классических ультракислых водах, к которым относятся источники вулканов Эбеко (о. Парамушир) и Баранского (о. Итуруп) определены высокие содержания мышьяка, ванадия стронция, цинка, лития и рубидия (Таблица Б7). В некоторых источниках концентрации этих элементов превышает 1 мг/л, при средних значениях в 0.5-0.7 мг/л. Внутри группы наблюдается примерно одинаковое распределение микроэлементов, большинство точек на графике (Рисунок 3.24) ложатся вдоль линии соотношения 1:1.

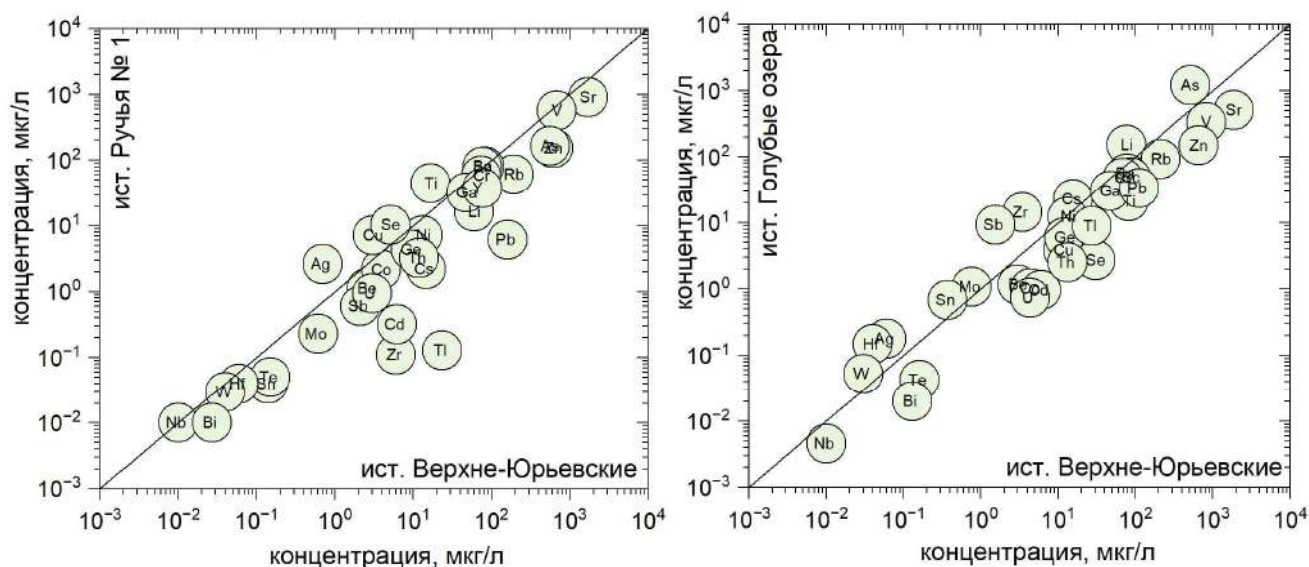


Рисунок 3.24. – Содержание микроэлементов в классических ASC-водах Курильских островов

Исключение составляют отдельные халькофильные элементы, содержание которых в воде источников Ручья № 1 (привершинная часть вулкана Эбеко) на порядок ниже, чем в водах, разгружающихся на северо-западном склоне этого вулкана (Верхне-Юрьевские источники). Концентрации As и Pb в этих водах находятся в диапазоне 0.1-0.6 мг/л. Вероятно, потеря элементов связана образование осадка при выходе вод в долине Ручья № 1 на поверхность.

В разбавленных ультракислых водах, представленных источниками Агломератовые (вулкан Синарка, о. Шиашкотан), Марьинские (вулкан Берга, о. Уруп) и мыса Ключевой (вулкан Три Сестры, о. Уруп) содержание практически всех микроэлементов ниже, чем в классических водах. Из группы сидерофильных элементов в небольших количествах обнаружены Ni, Co, Cu, Cr, Mo. Максимальные концентрации никеля, кобальта и меди в близких значениях (20-25 мкг/л) определены в источниках Площадки 5 (ист. Агломератовые), тогда как на других участках их значения в среднем не превышают 2-4 мкг/л. Среди проанализированных халькофильных элементов в исследуемых водах максимальные концентрации характерны для Zn (270-290 мкг/л) (Таблица Б8). Содержания других элементов этой группы (As, Pb, Cd, Tl, Sn, Sb) в термальных водах не превышают первого десятка мкг/л. Содержания литофильных элементов Li, Rb, Sc, Ti, Ba меньше 100 мкг/л, концентрации Cs, Ga, Ge, Be, Zr ниже 30 мкг/л. В целом, внутри группы наблюдается схожее содержание микроэлементов (Рисунок 3.25).

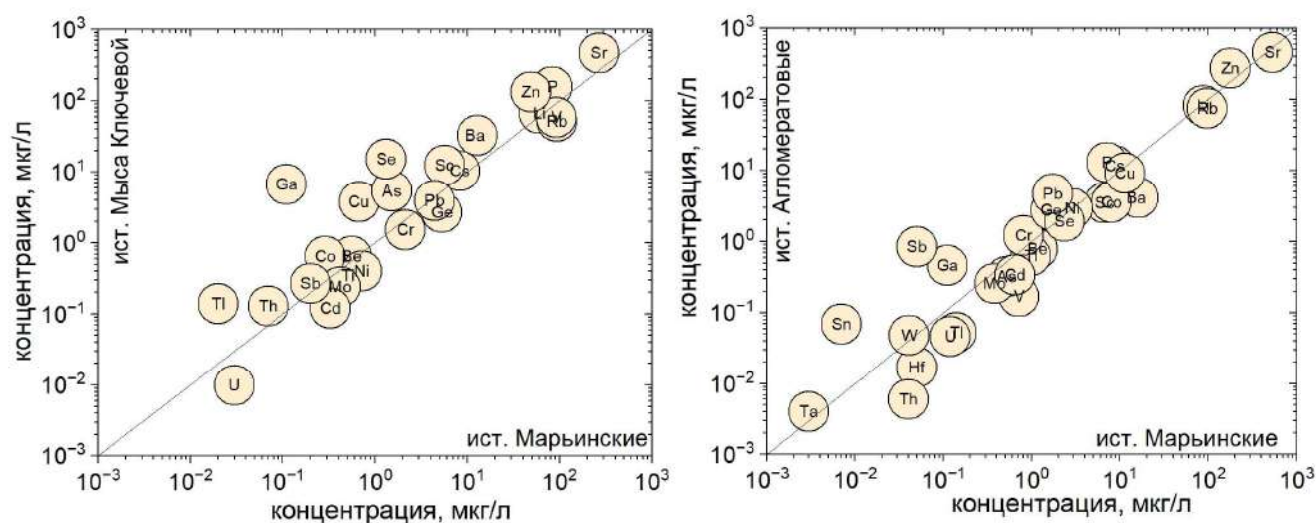


Рисунок 3.25. – Содержание микроэлементов в разбавленных ASC-водах Курильских островов

В смешанных ультракислых водах определены максимальные для ASC-вод Курильских островов концентрации мышьяка, цинка, селена и лития (Таблица Б9). Во всех группах источников вулкана Менделеева (о. Кунашир) практически идентичное количественное распределение микроэлементов, что дополнительно подтверждает наличие единого водоносного горизонта, питающего все три группы (Рисунок 3.26). Сравнительный анализ данных по содержанию элементов в источниках Нижне-Менделеевские и в оз. Кипящее (вулкан Головнина,

Таблица 3.3. – Средний микроэлементный состав вулканических пород Курильских островов (г/т). Данные по вулкану Пик Палласа из [Taran et al., 2018]

	среднее знач.	Пик Палласа		среднее знач.	Пик Палласа		среднее знач.	Пик Палласа		среднее знач.	Пик Палласа
Mg	22660	25500	Cu	64.8	43	Pb	5.00	<5	U	0.62	0.44
Ag	0.06	0.07	Ga	16.4	16.7	Rb	21.5	13.3	V	248	274
As	7.86	7	Ge	0.45	0.88	Sb	1.47	<0.5	W	1.50	1.0
Ba	220	152	Hf	2.09	2.4	Sc	27.3	34	Y	21.6	24.0
Be	0.83	<0.5	In	0.06	0.06	Se	0.71	0.9	Zn	67.1	61.0
Bi	0.03	0.03	La	6.91	5.5	Sn	1.00	<1	Zr	69.9	84.0
Cd	0.09	0.1	Li	6.85	6.5	Sr	373	288	ΣRRE	77.5	77.0
Co	21.5	25.5	Mo	1.17	1.0	Ta	0.21	0.1			
Cr	43.3	26	Nb	1.85	1.7	Th	1.54	1.11			
Cs	1.59	0.94	Ni	7.50	5.0	Tl	0.18	0.08			

На Рисунке 3.27а показано распределение EF для конденсатов фумарольных газов вулканов Палласа (720 и 656°C) (о. Кетой) и Кудрявый (780°C), (о. Итуруп), где нормированные на магний профили показывают значительное обогащение по большинству элементов по сравнению с вулканическими породами. В работе [Taran et al., 2018] отмечено, что высокие содержания конкретных элементов могут отражать либо некоторые особенности материнских магм, либо специфические условия. Для флюидов, отделенных от общего магматического расплава при температурах >700°C, концентрации многих микроэлементов контролируются, главным образом, стабильностью газообразных частиц при окислительно-восстановительном состоянии флюидной фазы [Taran et al., 2001].

Профиль конденсатных вод (сток с фумаролы, расположенной в русле ручья) вулкана Кунтоминтар (о. Шиашкотан) (Рисунок 3.27б) имеет схожее строение с профилем, полученным для конденсатов высокотемпературных газов, но характеризуется значительно меньшим (на 1-2 порядка) содержанием микроэлементов. Выше линии конгруэнтного растворения пород ложатся все элементы, переносимые с парогазовой смесью, значительно ниже ее находятся только цирконий, олово, медь и титан.

Следовательно, при расположении фумарол в зоне движения грунтовых или поверхностных вод, последние могут перехватывать элементы, содержащиеся в парогазовой смеси практически в тех же соотношениях, как и в фумарольном газе.

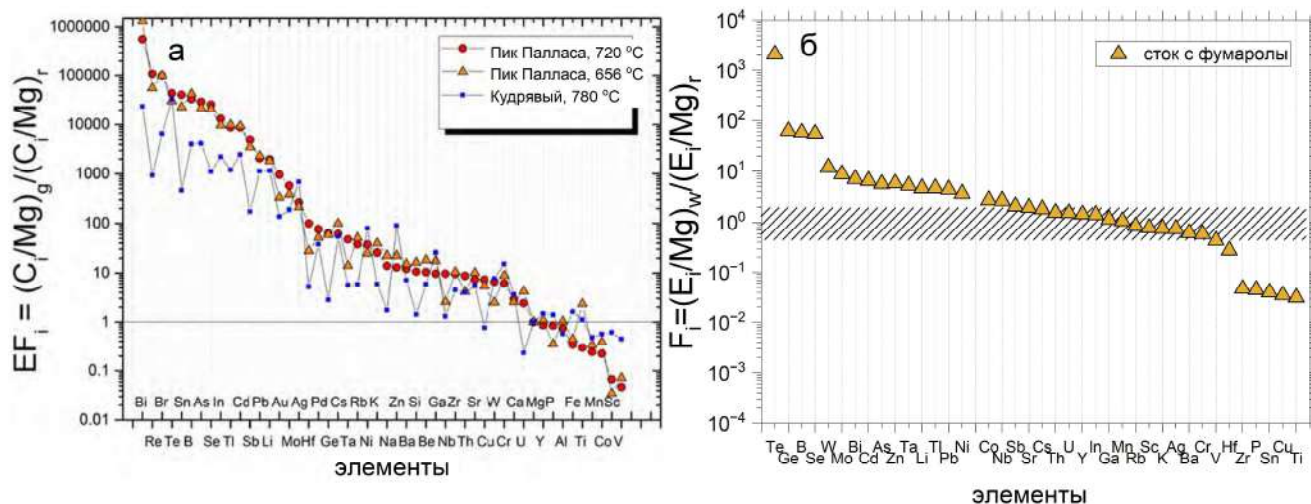


Рисунок 3.27. – Коэффициенты обогащения (EF), нормированные на Mg, для высокотемпературных вулканических газовых конденсатов вулканов Палласа и Кудрявый (а) по данным [Taran et al., 2018] и термопроявлений вулкана Кунтоминтар (б)

На графиках (Рисунок 3.28) представлены нормированные значения отдельных представителей трех выявленных ранее групп ультракислых вод Курильских островов с наиболее контрастными распределениями.

Распределение коэффициентов обогащения в Верхне-Юрьевских источниках (вулкан Эбеко) (Рисунок 3.28а) 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 источников вулкана Эль Чичон в Мексике [Taran et al., 2008; Peiffer et al., 2011] и некоторых других ультракислых вод с $pH < 2$.

Значительная часть точек ложится на линию конгруэнтного растворения породы ($F_i = ETR_i = 1$), давая характерный пологий участок формы распределения. 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, переносятся с вулканическим паром и, следовательно, могут поступать вместе с кислыми газами с глубинным 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 со-осаждения в виде сульфидов, сульфатов или участвовать в образовывании 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., 2022в] и для вод кратерного озера вулкана Малый Семячик [Калачева и др., 2022б].

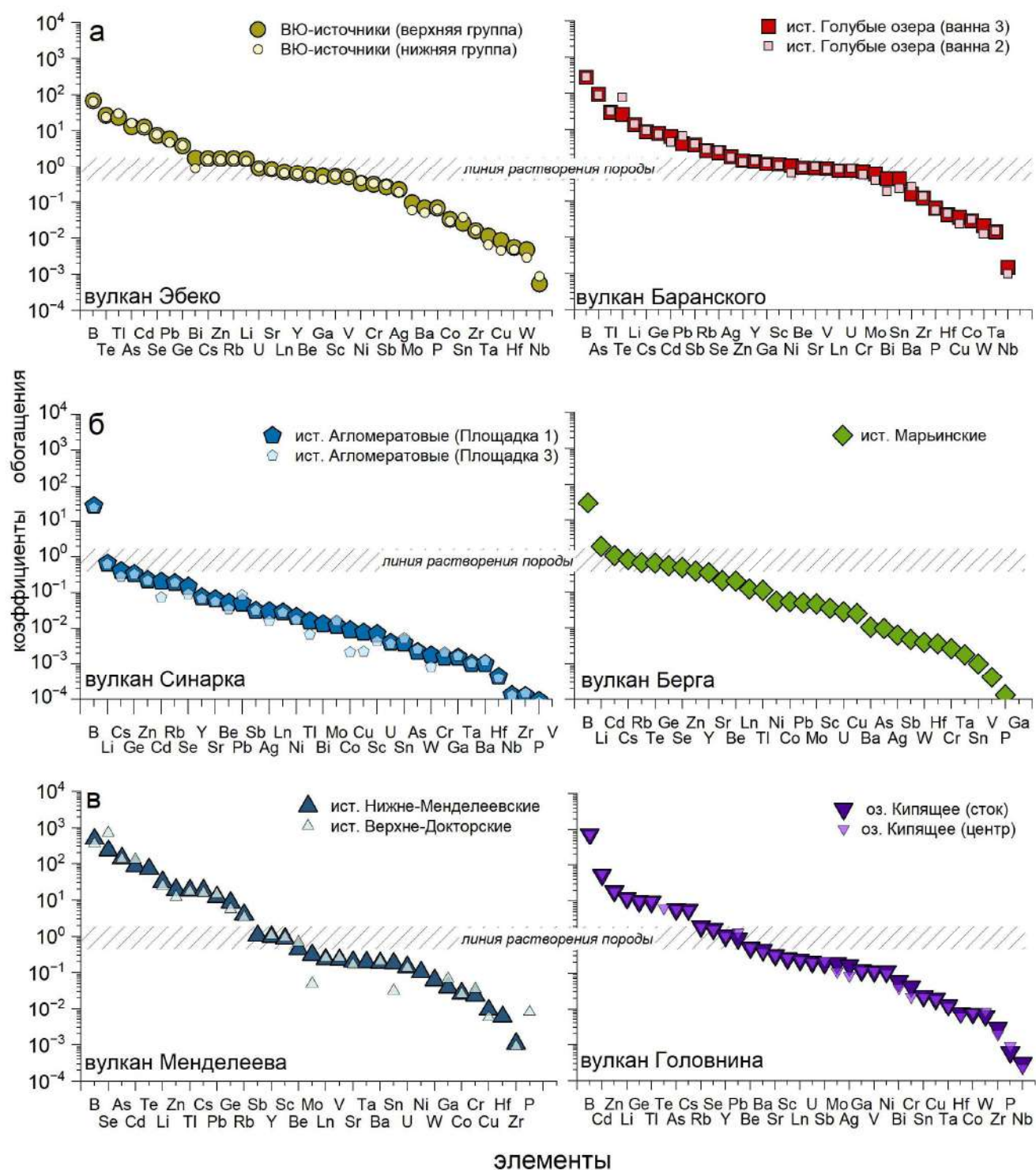


Рисунок 3.28. – Коэффициенты обогащения элементами в воде по отношению к породе для ультракислых вод: классические (вулканы Эбеко и Баранского) (а); разбавленные (вулканы Синарка и Берга) (б); смешанные (вулканы Менделеева и Головнина) (в)

Распределение точек для термальных вод вулкана Синарка, входящих во вторую группу (разбавленных ASC-вод), кардинально отличается от рассмотренных выше профилей группы классических ASC-вод, показанных на примере вулкана Эбеко (см. Рисунок 3.28б).

Вблизи экструзивного купола вулкана Синарка ASC-воды разгружаются на нескольких площадках с различным отношением SO_4/Cl (см. Глава 3.2). Наиболее крупными, с более горячими и минерализованными источниками, являются Площадки 1-3. Распределение элементов показано в соответствии с убыванием значений в термальных водах Площадки 1. 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 эффективное со-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, помимо Fe, 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), а также обогащены редкоземельными элементами. Т.е. в данном случае реализуется эффект pH: гидроокислы Fe^{3+} начинают осаждаться при $\text{pH} > 2.5$.

Распределение элементов для источников вулкана Берга ($\text{pH} \sim 3$) схоже с данными для источников вулкана Синарка. Разгрузка термальных вод в виде Марьинских источников сопровождается образованием гетита с примесью швертманнита [Калачева и др., 2021б]. Видимо, как и в первом случае, попутно с осаждением железа в осадок выпадают редкие и рудные элементы.

Для ультракислых вод вулканов Менделеева и Головнина (о. Кунашир) профили распределения значений по микроэлементам похожи между собой, но существенно отличаются от представленных выше (см. Рисунок 3.28в).

Графики демонстрируют более крутой наклон, уменьшение в широком диапазоне (в пределах 5 порядков), без формирования перегиба вдоль линии полного растворения пород. В этих 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 низких значениях 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 термальными водами другого типа, с близонейтральными хлоридными натриевыми водами глубинных водоносных горизонтов. Кипящие источники с подобным типом вод и близонейтральным pH разгружаются по периферии вулкана Менделеева, эти воды вскрыты скважинами на его северо-восточном склоне [Калачева и др., 2017]. Наличие глубинного горизонта хлоридных натриевых вод, расположенного под кальдерой вулкана Головнина, подтверждается разгрузкой кипящих источников у его подножия на Охотоморском побережье.

3.3.3. Редкие щелочи и щелочноземельные элементы

Редкие щелочи (Li, Rb, Cs), щелочноземельные элементы (Sr, Ba) служат индикаторами взаимодействия вода-порода (см. напр., [Peiffer et al., 2011]). Поэтому, для дополнительной идентификации условий формирования итогового состава ASC-вод Курильских островов рассмотрим отдельно поведение этих элементов. Отношение Li/Rb/Cs и Ca/Sr/Ba в исследуемых водах показано на Рисунке 3.29, где состав пород показан на основе собственных данных и данных, опубликованных в открытой печати. Данные отношений редких щелочей в вулканических породах северных Курильских островов, полученным по результатам опробования, выполненного в ходе экспедиции 2016 г., фиксируются на треугольных диаграммах маленькими серыми точками. Расположение точек, отражающих средний состав пород (андезибазальты и андезиты) по данным работы [Мартынов и др., 2010], обобщено в виде полого квадрата.

Редкие щелочи (Li, Rb, Cs). Как видно на диаграмме (Рисунок 3.29а), по отношению Li/Rb/Cs только точки, отражающие Верхне-Юрьевские источники и источники Ручья № 1 (вулкан Эбеко, о. Парамушир) лежат близко к породным отношениям.

Отношения Li/Rb/Cs в источниках Голубые озера (вулкан Баранского, о. Итуруп) ложатся на некотором удалении от среднестатистических данных по породам Курильских островов. Как показано в работе [Калачева и др., 2023] они близки к области составов частично измененных пород, слагающих верхнюю (до глубины 200 м) часть разреза геотермального месторождения «Океанское», разбуренное на южном склоне вулкана по данным [Рычагов и др., 1993].

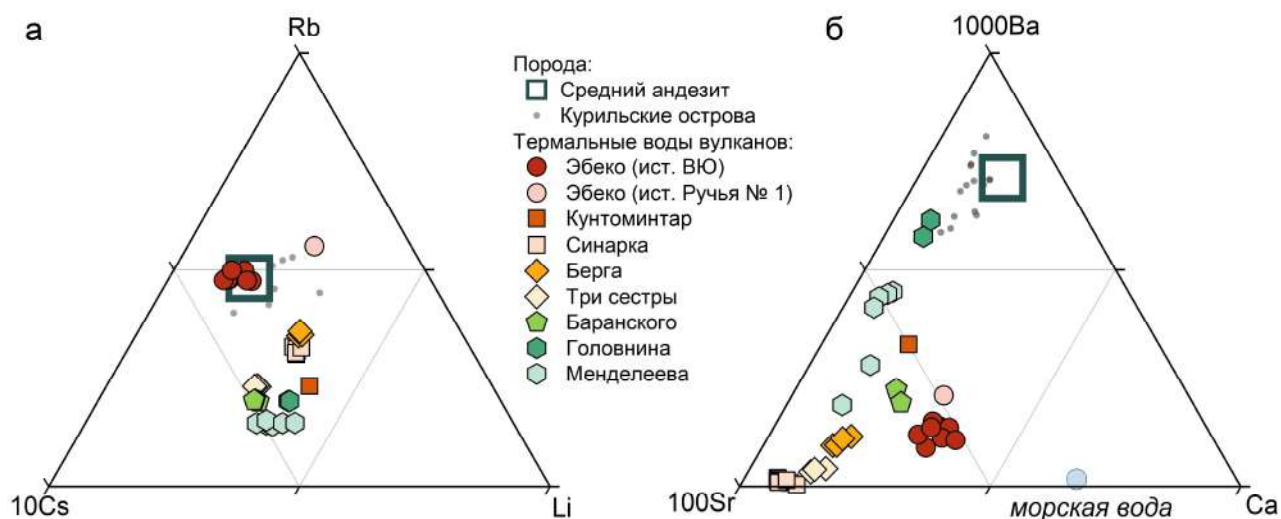


Рисунок 3.29. – Редкие щелочные Li-Rb-Cs (а) и щелочноземельные (Ca-Sr-Ba) элементы (весовые единицы) (б) в ультракислых термальных водах Курильских островов. Относительные доли в весовых единицах

Отношение $\text{Li/Rb}/10\text{Cs}$ для источников вулканов Синарка (о. Шиашкотан) и Берга (о. Уруп) указывает на более низкие относительные концентрации рубидия по сравнению с породными, что может быть связано с осаждением этого элемента при формировании лимонитовых плащей на термальных площадках. Как показано в работе [Kalacheva et al., 2015], содержание рубидия в осадке, формирующемся на термальных площадках источников Агломератовые, составляет 3.67 г/т.

Точки относительных концентраций Li, Rb и Cs для термальных вод вулкана Менделеева и кальдеры Головнина (о. Кунашир) лежат далеко от породных отношений, что дополнительно подтверждает сделанные выше выводы, что формирование итогового состава этих вод происходит более сложным способом, нежели простое растворение вмещающей породы смесью конденсата магматического пара и метеорной воды. Это выражается также и в общем убывающем тренде поведения коэффициентов распределения элементов для этих вод (Рисунок 3.28в). В распределении редких щелочей, в высоких концентрациях лития, также есть подтверждение тому, что в составе ультракислых вод Верхне- и Нижне-Докторских, Нижне-Менделеевских источников, а также оз. Кипящее есть доля более глубоких нейтральных вод, циркулирующих в фундаменте вулканических построек и для которых типичны высокие концентрации отдельных редких щелочных элементов (например: Арсанова, 1974, Калачева и др., 2022а).

Щелочноземельные элементы (Ca, Sr, Ba). Отношение щелочноземельных элементов для классических и разбавленных ультракислых вод Курильских островов не соответствует породному (см. Рисунок 3.29б). В классических ультракислых водах, Верхне-Юрьевские

источники (вулкан Эбеко, о. Парамушир) по сравнению с источниками Голубые озера (вулкан Баранского, о. Итуруп) более обогащены кальцием и стронцием относительно бария. Подобное распределение вероятнее всего связано с осаждением $BaSO_4$, которое фиксируется в русле термального ручья, образованного стоком с источников Голубые озера. Согласно [Знаменский и др., 1986], образованный барит содержит в примесях стронций, свинец и кальций.

По сравнению с породными отношениями, в отношениях щелочноземельных элементов в разбавленных ультракислых вод (источники Марьянские (вулкан Берга, о. Уруп), мыса Ключевой (вулкан Три Сестры, о. Уруп) и Агломератовые (вулкан Синарка, о. Шиашкотан) наблюдается значительное обогащение кальцием относительно Sr и Ba. Потеря этих элементов может также возникать при попутном осаждении с гидроокислами железа. Как показано в работе [Kalacheva et al., 2015] содержание Ba в осадках источников Агломератовые составляет 78.1 г/т, Sr – 3.47 г/т.

Наиболее близкими к породным, характеризуются отношения Ca/Sr/Ba в смешанных ультракислых водах, в источниках вулкана Менделеева (за исключением Нижне-Докторских источников) и в оз. Кипящее вулкана Головнина.

3.3.4. Редкоземельные элементы

В течение последних десятилетий особое внимание уделялось геохимии РЗЭ в ультракислых вулканических водах, где были выявлены их высокие концентрации [Michard, 1989; Lewis et al., 1997, 1998; Wood, 2006; Colvin et al., 2013; Inguaggiato et al., 2015, 2017, 2018, 2020a, 2020b; Kalacheva et al., 2015, 2016; Varekamp, 2015; van Hinsberg et al., 2020 и др.]. Растворимость редкоземельных элементов в подземных водах зависит от физико-химических условий формирования и разгрузки вод, стабильности лигандов, образующих комплексы РЗЭ, растворения первичных пород, осаждения/растворения вторичных минералов и процессов адсорбции [Балашов, 1976; Чудаев и др., 2017; Scott, 1987; Michard, 1989; Bau et al., 1998; Inguaggiato et al., 2015, 2018; Varekamp, 2015 и др.]. Нормализованные профили редкоземельных элементов в ультракислых термальных водах областей активного вулканизма показывают разнообразную форму и широкий диапазон концентраций как следствие различной степени интенсивности выщелачивания первичных пород и осаждения/растворения вторичных минералов [Varekamp, 2015; Inguaggiato et al., 2015, 2017, 2020a и др.].

При построении нормированных профилей редкоземельных элементов, содержащихся в ASC-водах, выбран состав хондрита из работы [McDonough, Sun, 1995] (Таблица 3.4). Данные по вмещающим породам отдельных систем использованы как из коллекции автора, так и из литературных источников.

Таблица 3.4. – Химический состав углистого хондрита, ppm [McDonough, Sun, 1995]

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
237	613	92.8	457	148	56.3	199	36.1	246	54.6	160	24.7	161	24.6

Классические ультракислые воды. Спектры РЗЭ, нормированные на хондрит для пород вулкана Эбеко демонстрируют характерную для дуговых андезибазальтов структуру с более высокими содержаниями легких элементов, чем тяжелых, и отсутствием Eu-минимума (Рисунок 3.30). Нормированные на хондрит профили РЗЭ для термальных вод схожи между собой и напоминают профиль вмещающих пород, тогда как нормированные на вмещающую породу (данные по породе вулкана Эбеко из [Мартынов и др., 2010]) имеют практически плоский вид. Вместе с тем, следует отметить, что уровень содержания редкоземельных элементов в Верхне-Юрьевских источниках на порядок выше, чем в источниках привершинной части вулкана. Разница между суммарным содержанием РЗЭ в этих водах может быть связана с различиями в величине pH, а также в суммарном содержании Al и Fe [Kalacheva et al., 2016].

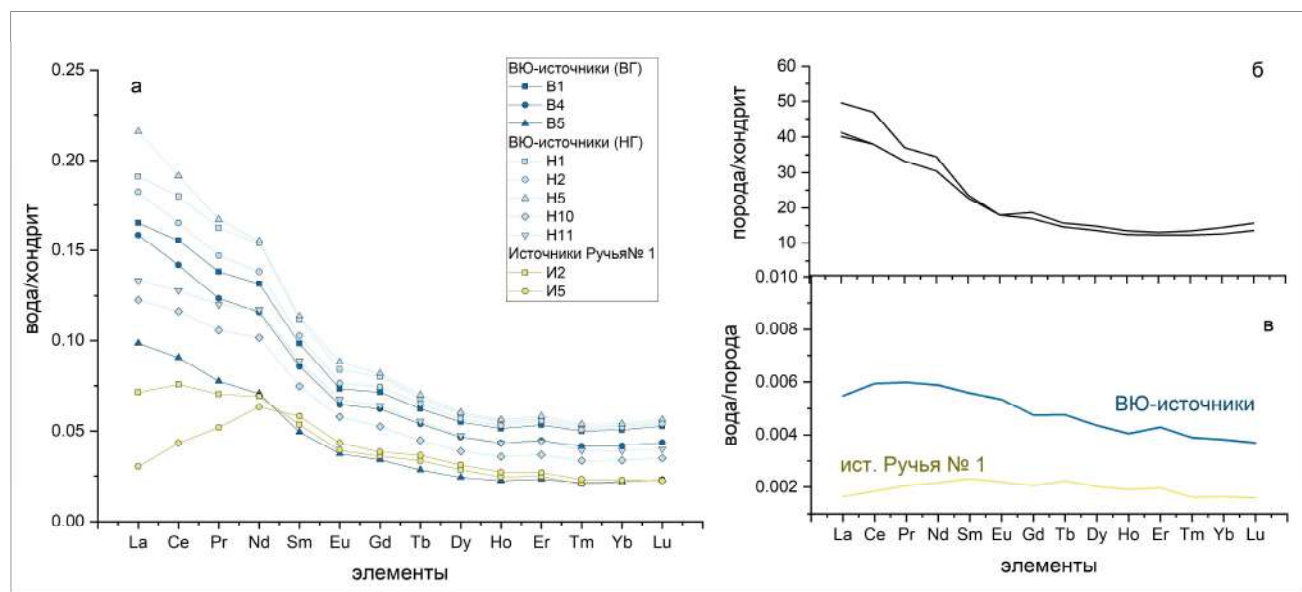


Рисунок 3.30. – Распределение редкоземельных элементов в термальных водах вулкана Эбеко: Верхне-Юрьевских источниках (В – Верхняя группа, Н – Нижняя группа) и источниках Ручья № 1 (а); профили РЗЭ в породах вулкана Эбеко, по [Мартынов и др., 2010] (б); отношение РЗЭ в термальных водах к вмещающим породам (в). Шифры точек совпадают с данными Таблицы 2.4 и Таблицы 2.5

Распределения редкоземельных элементов в воде вулкана Баранского, нормированные по хондриту показаны на Рисунке 3.31а. Форма профилей для источников Голубые озера идентичны, они однородные с незначительным минимумом европия и легким обеднением тяжелыми РЗЭ, что в целом характерно для наиболее кислых вулканических вод. Распределение элементов в воде источника Русловой повторяет профиль основных источников, но при более низких концентрациях. В водах источника Двуглавый профиль РЗЭ значительно отличается от

графиков, характерных для остальной группы источников. Концентрации лантаноидов в этом источнике на порядок меньше, чем в других исследуемых термальных водах, и наблюдается значительное обеднение легкими элементами. В данном случае потеря и фракционирование РЗЭ может быть связана с осаждением сульфатных минералов, содержащих железо и алюминий при подъеме термальных вод к поверхности.

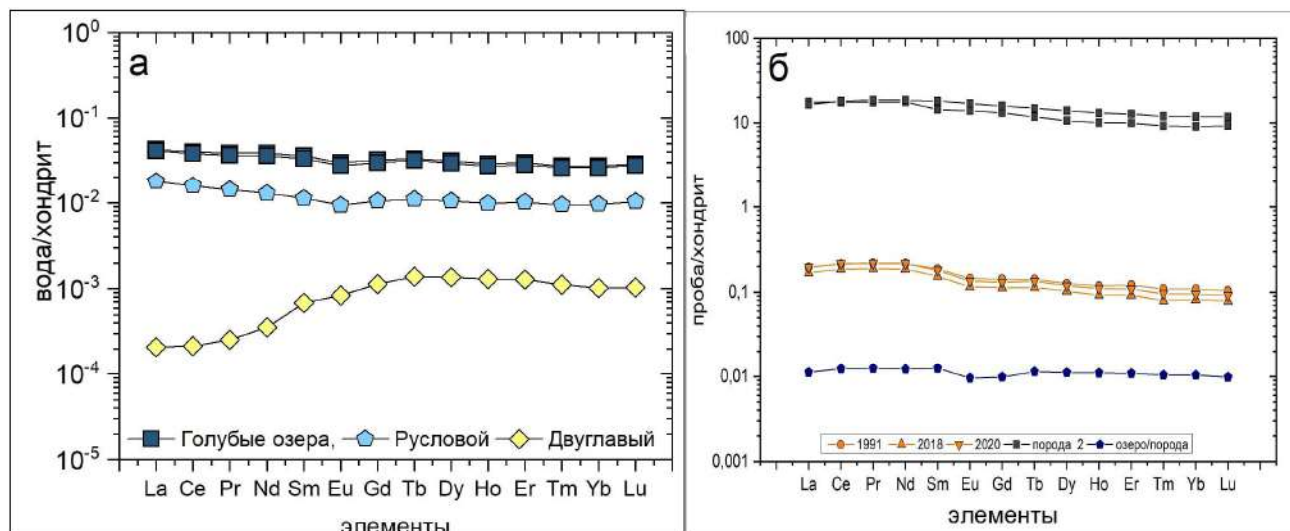


Рисунок 3.31. – Распределение редкоземельных элементов в термальных водах вулкана Баранского [Калачева и др., 2022в] и вулкана Малый Семячик [Калачева и др., 2022б]

Для сравнения на Рисунке 3.31б показаны спектры РЗЭ в водах кратерного озера и пород вулкана Малый Семячик из [Калачева и др., 2022б]. Породы данного вулкана демонстрируют характерную для дуговых андезибазальтов структуру с более высокими содержаниями легких РЗЭ, чем тяжелых, и отсутствием Eu-минимума. Нормированные на хондрит профили РЗЭ для озерной воды в разный период опробования схожи между собой и напоминают профиль вмещающих пород, тогда как нормированные на вмещающую породу – имеют практический плоский вид. Это связано с тем, что перешедшие в воду в процессе растворения РЗЭ элементы так и остаются в растворе, не участвуя в процессах вторичного минералообразования в гидротермальной системе вулкана.

Разбавленные воды. Распределение редкоземельных элементов, нормализованных по хондриту для породы и термальных вод вулканов Синарка, Берга и Три Сестры показаны на Рисунке 3.32. На графиках также показано распределение РЗЭ в породе, получение (в случае вулкана Синарка) из коллекции образцов, отобранных в ходе экспедиции 2016 г. Профили вмещающих пород практически плоские с небольшим Eu-минимумом, характерном для андезитов вулкана Синарка. Из-за отсутствия данных по микроэлементному составу пород вулканов о. Уруп, показано нормированное на хондрит распределение в среднем андезите фронтальной зоны Курильских островов [Авдейко и др., 1992].

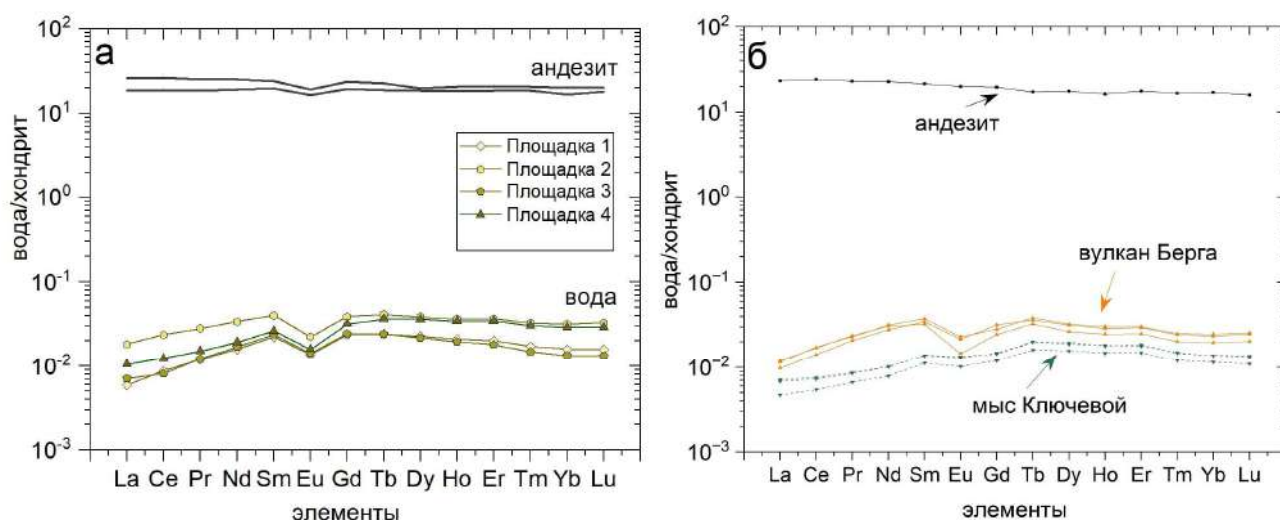


Рисунок 3.32. – Профили редкоземельных элементов, нормированные на хондрит и на состав породы в источниках Агломератовые (вулкан Синарка) (а), Марьинские (вулкан Берга) и мыса Ключевой (вулкан Три Сестры) из [Калачева и др., 2021б] (б)

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, то есть 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 «gullwingshape» (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 железа. Вода источников вулканов Берга и Синарка имеют пограничный pH ~ 3, разгрузка на поверхности сопровождается обильным выпадением гидроокислов железа. При осаждении Fe^{3+} со-осаждается 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. Воды Площадок 1 и 3, как и Площадок 2 и 4 источников Агломератовые (вулкан Синарка) имеют идентичные профили, но содержание редкоземельных элементов в последних двух несколько выше, чем в первых. Это может быть связано с более высоким содержанием Al+Fe в термальной воде, поскольку значения pH для всех источников вулкана близки.

Смешанные воды. Поведение РЗЭ в водах вулканов Менделеева и Головнина отличается от всех вышеописанных (Рисунок 3.33). Концентрации этих элементов в водах обоих вулканов близки. Во всех нормированных профилях выявлено значительное обеднение в отношении легких редкоземельных элементов.

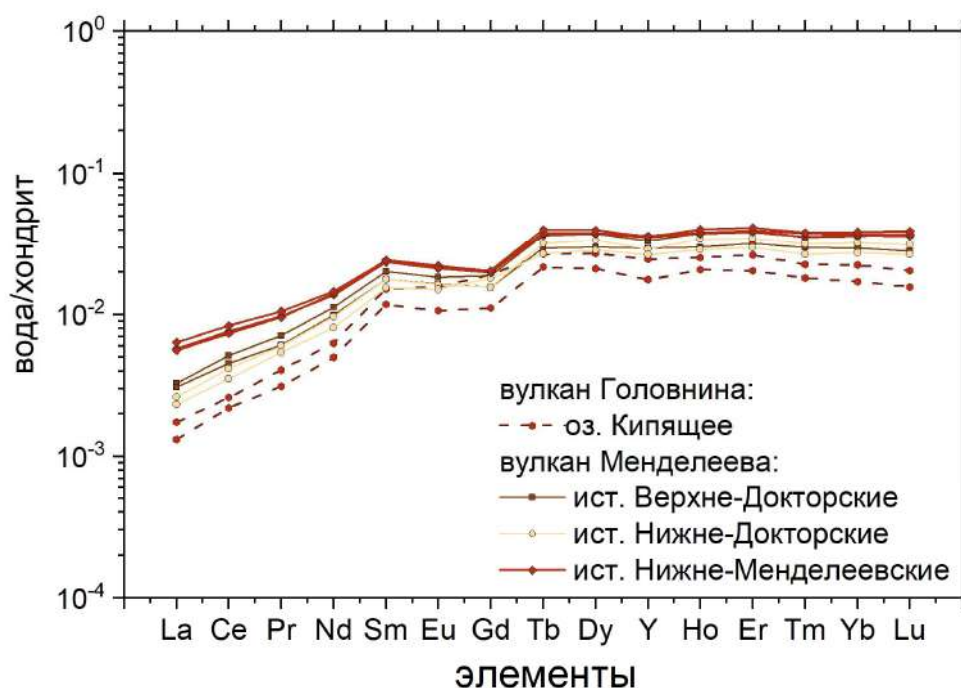


Рисунок 3.33. – Нормированные по хондриту профили РЗЭ для ультракислых вод вулканов Менделеева и Головнина

В работе [Калачева и др., 2023] рассмотрено поведение редкоземельных элементов в водах оз. Кипящее в кальдере Головнина в сравнении с данными по береговым котлам и источникам. Показано, что профили РЗЭ, нормализованных как по хондриту, так и по вмещающим породам для береговых термопроявлений отличаются (Рисунок 3.34).

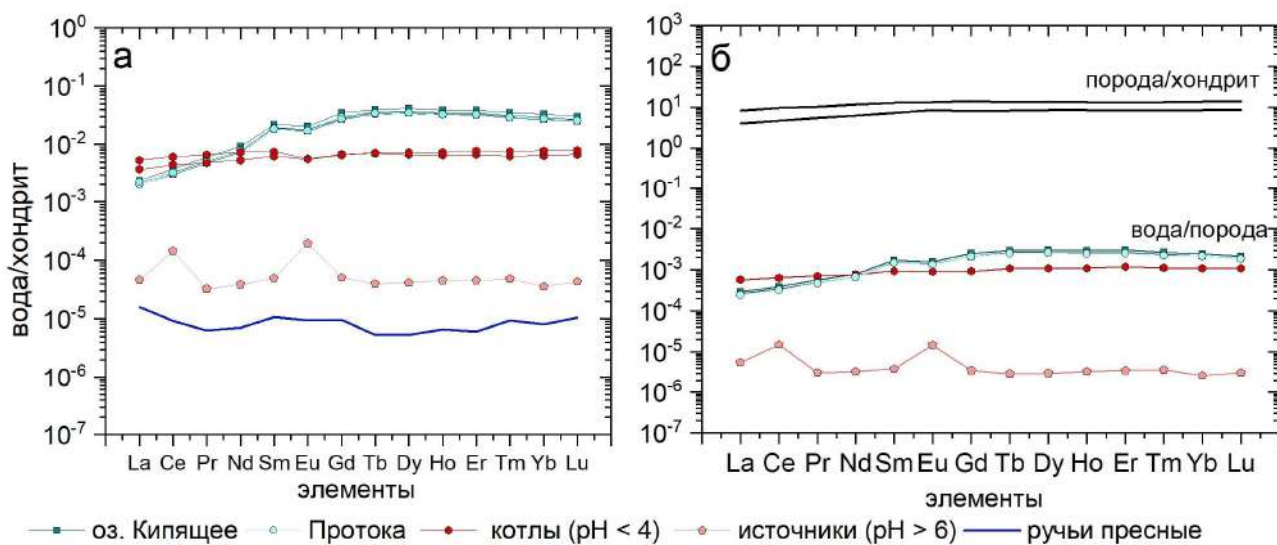


Рисунок 3.34. – Нормированные профили РЗЭ в разных типах вод в районе оз. Кипящее по отношению к хондриту (а) и вмещающим породам (б) [Калачева и др., 2023]

Для бессточных котлов с $\text{pH} < 4$ содержания лантаноидов на два порядка выше, чем в источниках с $\text{pH} > 6$. Для обеих групп характерны относительно плоские нормализованные

профили, но в первом случае наблюдается небольшая отрицательная аномалия европия, а во втором – ярко выражены положительные аномалии Се и Еу. Концентрации лантаноидов в водах оз. Кипящее находятся на уровне содержаний в береговых котлах, но в нормированных профилях выявлено обеднение в отношении легких РЗЭ, почти плоские от Tb до Lu и с небольшой отрицательной европиевой аномалией. Такое поведение объясняется частичной потерей легких РЗЭ в результате со-осаждения с алунит-ярозитовой ассоциацией, как это было предложено для других кислых гидротермальных сред, например [Varekamp, 2015]. Профили редкоземельных элементов в водах озера и ручья, его дренирующего, идентичны, что указывает на отсутствие дополнительных геохимических барьеров и полный вынос элементов за пределы озера.

На Рисунке 3.35а представлены типичные профили каждой из группы ASC-вод Курильских островов, демонстрирующие сходства и отличия в поведении редкоземельных элементов. Максимальные отличия связаны преимущественно с разным содержанием легких редкоземельных элементов, потеря которых происходит при выходе разбавленных и смешанных вод на поверхность. Поведение тяжелых элементов во всех группах схоже. Для всех исследуемых ASC-вод наблюдается линейная зависимость между общей концентрацией редкоземельных элементов и суммой алюминия и железа (Рисунок 3.35б). Впервые подобная взаимосвязь была выявлена для ультракислых вод ASC-типа, разгружающихся на склонах вулкана Кусацу-Сиране (Япония) [Kikawada et al., 1993]. Зависимость суммы РЗЭ от концентрации Fe+Al в ASC-водах вулкана Эбеко показана нами ранее в [Kalacheva et al., 2016], для вод вулкана Синарка – в работе [Kalacheva et al., 2015].

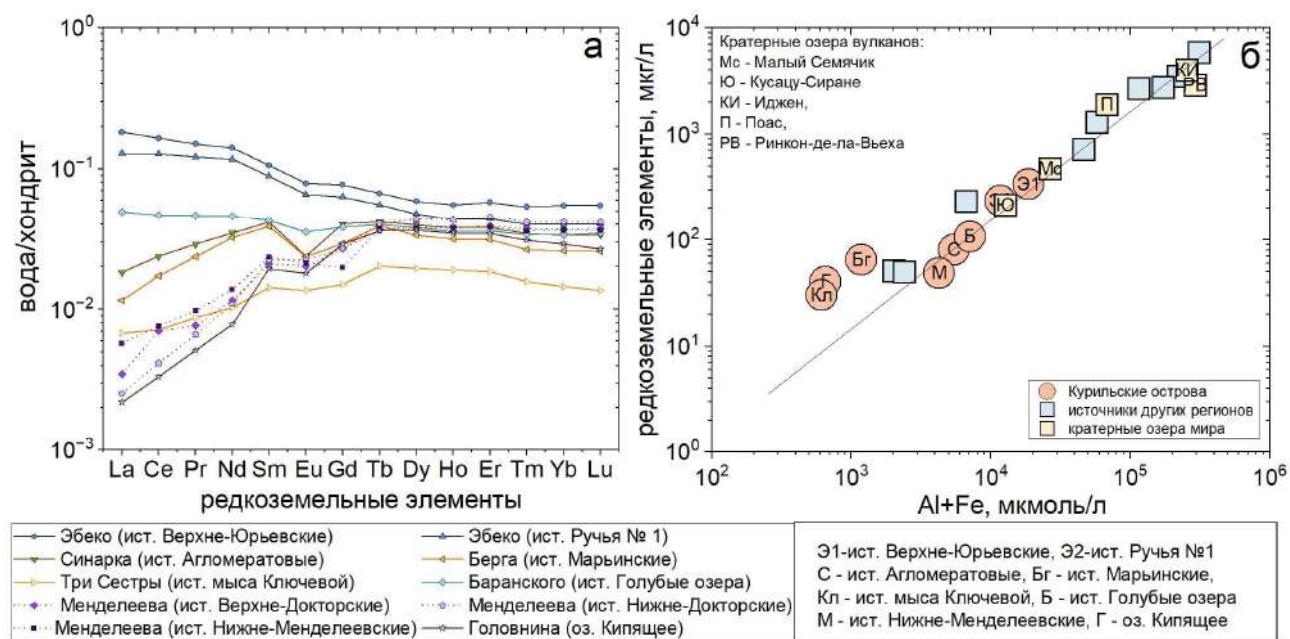


Рисунок 3.35. – Профили редкоземельных элементов для всех групп ASC-вод Курильских островов (а); Корреляция между общей концентрацией РЗЭ и мольной концентрацией Al+Fe в ASC-водах Курильских островов в сравнении с аналогичными водами других регионов

Дополнительно на график вынесены данные по ASC-водам других регионов мира, встречающиеся как в виде термальных источников, так и как кратерные озера. Из графика следует, что единый тренд характерен для всех представителей ASC-вод. Ультракислые воды Курильских островов отличаются самыми низкими содержаниями РЗЭ и Al+Fe, однако точки большинства из них лежат примерно в одном тренде с водами кратерных озер и источников Японии, Индонезии и других районов мира. Исключение составляют источники вулканов Берга и Три Сестры, а также оз. Кипящее (кальдера Головнина), точки которых ложатся выше линии общего тренда, что связано с более низкими концентрациями алюминия/железа в этих водах.

3.4. Концептуальные модели вулкано-гидротермальных систем Курильских островов с различными типами ASC-вод

Формирование трех основных типов ASC-вод, выделенных на основании различий в физико-химических параметрах и поведении макрокомпонентов в водах источников является следствием специфики развития вулканической деятельности отдельных вулканов, определенными гидрогеологическими и морфологическими условиями. Как показано в **Главе 1**, с постройками вулканов может быть связаны две гидротермальной системы с контрастными типами вод, степень взаимодействия которых и может определять итоговый состав ультракислых вод. Кроме того, немаловажную роль играет степень приповерхностной обводненности метеорными водами.

Рассмотрим возможные сценарии формирования классических, разбавленных и смешанных ASC-вод.

Ультракислые воды классического типа. На основе полученных данных, с учетом ранее проведенных исследований химического состава различных термопроявлений вулкана Эбеко, газового состава низкотемпературных фумарол [Калачева, Котенко, 2013; Калачева, Волошина, 2022; Kalacheva et al., 2016], концептуальную модель вулкано-гидротермальной системы Эбеко можно представить следующим образом.

В постройке вулкана на глубине ~300 м от кратерной зоны находится ограниченный водоносный горизонт, содержащий кипящий ультракислый хлоридно-сульфатный раствор с температурой >200-210°C и паровую «шапку». Существование подобного двухфазного горизонта подтверждается геохимическими данными, окислительно-восстановительными равновесиями в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ (в данной работе не рассматривается), оценками температуры на основе минеральных геотермометров и изотопного равновесия кислорода и серы в растворе [Kalacheva et al., 2016]. Этот водоносный горизонт в межэруптивные периоды находится в «стационарном» состоянии, сбалансированном притоком магматического флюида с

глубины и метеорной водой с поверхности, эмиссией парогазовой смеси через предвершинную часть вулкана и, кроме того, латеральным стоком в сторону падения гидравлического градиента с разгрузкой в долине р. Юрьева. Серия проницаемых крупнообломочных переслаивающихся лав, которые обнажаются в бассейне реки, формирует канал между подземным «озером» и Верхне-Юрьевскими источниками. Следует отметить, что данный канал достаточно изолирован от влияния холодных грунтовых вод, вследствие чего ультракислые термальные воды выходят на поверхность без особых изменений в химическом составе. Некоторое разбавление грунтовым потоком происходит уже непосредственно в области разгрузки в рыхлых обломочных отложениях, частично перекрывающих долину и термовыводящие трещины.

Вблизи поверхности в привершинной части существуют несколько локальных водоносных горизонтов. Наличие подобных гидротермальных линз на отдельных участках привершинной части вулкана Эбеко на глубинах до 40 м от поверхности подтверждается и малоглубинным геофизическим зондированием методом электротомографии на постоянном токе [Бортникова и др., 2013]. Один из таких приповерхностных водоносных горизонтов зафиксирован на внешнем склоне Южного кратера, который в виде линзы простирается под Юго-Восточное поле [Панин и др., 2012]. Учитывая геоморфологические особенности прикратерной зоны вулкана, можно предположить, что область водного питания для него ограничена Южным кратером. Разгрузка его происходит в долине Ручья №1. Расположенные здесь источники менее минерализованные, чем Верхне-Юрьевские, имеют более низкую температуру, характеризуются существенно более низкими дебитами. Составы вод этих двух основных групп отличаются по соотношению главных анионов (SO_4/Cl) и катионов ($\text{Al}+\text{Fe}/\text{Ca}+\text{Mg}/\text{Na}+\text{K}$), по изотопному составу воды и серы [Калачева, Волошина, 2022]. Разгрузка других локальных резервуаров осуществляется в виде парогазовых выходов и площадного испарения с поверхности отдельных фумарольных полей, а также в виде маломощных горячих источников, которые встречаются в каньонах других ручьев разветвленной сети р. Кузьминка.

Остается неясным вопрос, связанный с возможным частичным взаимодействием ультракислой гидротермальной системы с глубинным резервуаром хлоридных натриевых вод, расположенном в фундаменте постройки вулкана Эбеко и близлежащих четвертичных вулканов. Разведочной скважиной в окрестностях г. Северо-Курильск вскрыты слабощелочные (pH 7.5-8.0) хлоридно-гидрокарбонатные натриевые подземные воды с температурой до 95°C и общей минерализацией до 9.5 г/л. [Белоусов и др., 2002; Kalacheva et al., 2016]. Формирование этих вод связано с крупной Северо-Парамуширской гидротермально-магматической системой, охватывающей северную часть хребта Вернадского [Белоусов и др., 2002; Рычагов и др., 2002, 2004]. На поверхности выходов термальных вод данного типа не зафиксировано. Отсутствие их разгрузки в наземных условиях может быть связано со специфическими гидрогеологическими

условиями района и наличием мощного водоносного горизонта холодных подземных вод, разгружающихся на контактах четвертичных вулканитов с нижележащими туфогенными осадочными отложениями в долинах рек, дренирующих восточные склоны вулкана [Калачева, 2008]. Латеральные потоки холодных подземных вод экранирует присутствие хлоридных натриевых термальных вод, существующих в глубоких частях вулканических структур хребта Вернадского.

Условия формирования состава источников Голубые озера несколько отличаются от вышеописанных вод вулкана Эбеко. Исследованиями, основанными на изучении химического и изотопного состава термальных вод и газов, проведенными в начале 1990-х гг. [Таран и др., 1995; Калачева и др., 2022в], выявлено наличие в недрах вулкана Баранского двух соседствующих высокотемпературных гидротермальных систем с индивидуальными источниками теплового питания, граница которых проходит в районе выклинивания ультракислого горизонта термальных вод в долине руч. Кипящий. Одна из них субнейтральная, водно-доминирующая, с двухфазной зоной под основным очагом разгрузки. Другая – близповерхностная, ультракислая, формирующаяся непосредственно в постройке вулкана за счет взаимодействия магматических газов с метеорными водами. Гидротермальные системы вулкана Баранского не полностью изолированы друг от друга. Смешение двух контрастных типов вод прослеживается в химическом составе исследуемых АСВ-вод: в некотором обогащении по отношению к вмещающим породам, щелочных катионов (Na и K). Наиболее вероятным сценарием взаимодействия двух гидротермальных систем считается следующее [Калачева и др., 2022в]. Поток ультракислых вод, сформированный в недрах современной постройки вулкана Баранского, движется в пределах одного из структурных блоков, радиально расходящихся, согласно [Рычагов и др. 2002] от его вершины (горст долины руч. Кипящий). Вблизи выхода на поверхность по разломной зоне долины руч. Кипящий ультракислая вода адсорбирует пароводяную смесь, отделяющуюся от геотермального резервуара, приуроченного к юго-западному склону вулкана. Наличие пароводяной смеси хлоридного натриевого состава с близнейтральным значением pH на небольшой глубине в зоне развития ультракислых вод подтверждено бурением, гидротермальная система и сопряженное с ней геотермальное месторождение разведано и изучено [Рычагов и др., 1993, 2002; Таран и др., 1995 и др.].

Разбавленные ультракислые воды. Несмотря на то, что вулканы, в недрах которых формируются ультракислые термальные воды, имеют схожие постройки типа Сомма-Везувий [Горшков, 1967], похожие по составу продукты извержений и характеризуются активной фумарольной деятельностью, специфика их развития приводит к различным гидрологическим и геологическим условиям, в результате чего состав воды в местах разгрузки может значительно меняться. Разбавленные ультракислые воды преимущественно встречаются на склонах вулканов,

прошедших стадию кальдерообразования (возможно эрозионного генезиса), а на последнем этапе формирования постройки произошло выжимание экструзивного купола. В настоящее время для этих вулканов характерна мощная парогазовая деятельность, наличие высокотемпературных фумарол. Так, температура фумарол на границе купола и молодого конуса вулкана Синарка (о. Шиашкотан) в среднем составляет 100-150°C, непосредственно на куполе достигает 449°C [Taran et al., 2018]. При таких условиях ультракислые воды образуются в зоне аэрации за счет растворения фумарольных газов в инфильтрационных водах, дренирующих лавовые потоки экструзивного купола. Движение вод к области разгрузки происходит по латерали в сторону падения гидравлического градиента, эти потоки часто не защищены от влияния грунтовых вод и могут различаться по мощности, температуре, минерализации в течение года. Разгрузка осуществляется на нескольких площадках на разном расстоянии от области формирования. Выходы могут встречаться даже на уровне местного базиса дренирования в виде наиболее холодных, менее минерализованных источников по сравнению с источниками, расположенными вблизи экструзивных куполов.

В фундаменте построек таких вулканов также циркулируют хлоридные натриевые термальные воды более «зрелых» гидротермальных систем. Разгрузок на поверхности подобных вод по периферии вулкана Берга (о. Уруп) не зафиксировано, тогда как у подножия вулкана Синарка они разгружаются в виде нескольких групп горячих (температура до 90°C) источников на Охотоморском побережье. Места выходов термальных вод на поверхность контролируются пересечением разломов с дайковыми комплексами разных возрастов. На общие условия формирования всех групп источников прибрежной зоны указывает их единый гидрохимический тип, высокая степень корреляции содержаний макрокомпонентов [Калачева и др., 2014; Kalacheva et al., 2015].

Влияния хлоридных натриевых вод на химический состав источников Агломератовые не прослеживается. Однако, на северо-западном склоне вулкана Синарка в долине руч. Серный, находится обширное сольфатарное поле. На этом поле, за счет смешения парогазовой смеси, отделяющейся от глубинного гидротермального резервуара, с сильно разбавленными ультракислыми сульфатно-хлоридными водами в приповерхностных условиях (или непосредственно на поверхности) происходит формирование разнообразных кипящих котлов сульфатного, сульфатно-хлоридного, сульфатно-гидрокарбонатного составов в широком диапазоне значений pH и минерализации.

Смешанные ультракислые воды. Формирование химического состава оз. Кипящее (кальдера вулкана Головнина). В основном, ультракислые воды сульфатно-хлоридного (хлоридно-сульфатного) состава разгружаются на некотором удалении от эруптивных центров и гипсометрически ниже, чем расположена область их формирования. Такие разгрузки

характеризуются низкой газонасыщенностью, большими дебитами (до несколько десятков литров в секунду). Все представители ASC-вод Курильских островов, рассмотренные выше, а также источники вулкана Менделеева формируются именно по такому принципу. В случае кратерного оз. Кипящее, существует некоторая специфика, которая позволяет сделать уточнения в определении формирования химического состава его вод.

Восходящий поток термальных вод в озеро, сопровождающийся выделением свободных газов, указывает на наличие изолированного напорного водоносного горизонта с ограниченной областью разгрузки, что подтверждается резким отличием в составах вод озера и береговых термопроявлений. Наличие значительных концентраций хлорид- и сульфат-ионов указывает на поступление кислых вулканических газов, включая HCl и SO_2 , хорошо растворимых в воде. Скорее всего, источником этих флюидов служит остывающая близповерхностная интрузия (или комплекс интрузий), с внедрением которых в посткальдерный период связаны экструзивные купола внутри кальдеры. В таком случае, подводящий канал, заполненный раздробленной породой, по которому происходили последние извержения вулкана Головнина и над которым сформировалась воронка взрыва, заполненная в настоящее время оз. Кипящее, может вмещать локальный термальный водоносный горизонт. В этом горизонте и происходит поглощение поднимающихся кислых вулканических газов. Подобные близповерхностные гидротермальные резервуары приурочены к ряду активных вулканов, характеризующихся наличием кратерных озер с ультракислой сульфатно-хлоридной водой, например, Малый Семячик (Камчатка), Руапеху (Новая Зеландия), Копауэ (Аргентина), Кава Иджен (Индонезия) и др. Существование озер определяет баланс сложного взаимодействия вулканических/гидротермальных газов, окружающих горных пород и метеорных вод [Pasternack, Varekamp, 1997]. Такие локальные вулcano-гидротермальные системы представляют собой неустойчивые системы, склонные к быстрым изменениям температуры, кислотности и химического состава. Нагрев озерной воды регулируется балансом между тепловым потоком из глубины, испарением и поступлением холодной метеорной воды, стоком и испарением с поверхности. Для оз. Кипящее постоянство температуры и химического состава по глубине и отсутствие стратификации указывают на высокий конвективный поток и, как следствие, почти идеальное перемешивание вод озера. Изменение условий поступления теплового и водного потока в озеро, связанное, например, с герметизацией трещин, в ходе вторичного минералообразования может снижать интенсивность конвекции в озере. В озере может образоваться стратификация с более теплыми концентрированными придонными водами, на которые влияет гидротермальный приток, и более прохладными, но более разбавленными поверхностными водами, подверженными воздействию низких атмосферных температур, как наблюдалось в 1974 г. [Зотов и др., 1988]. Падение проницаемости за счет заполнения трещин приводит к постепенному повышению давления в

неглубокой вулкано-гидротермальной системе. Декомпрессия может происходить за счет фреатических взрывов, которые (по словам местных жителей) иногда происходят в центральной части озера. Как показано в работе [Калачева и др., 2023], в настоящее время (по состоянию на 2020 г.) в воде наблюдаются максимальные концентрации ряда элементов, включая основные анионы (хлор, сульфат), по сравнению со всеми опубликованными данными и нашими исследованиями 2015 и 2017 гг., что указывает на повышенную интенсивность гидротермального потока.

На наличие 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]. В самой кальдере основная гидротермальная деятельность, не считая оз. Кипящее, проявляется в виде парогазовых струй (сульфатар) и нагретых паром сульфатных котлов. Состав газов (в основном, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) отвечает составу типичных паровых струй паровой «шапки», образованной в верхних частях высокотемпературной гидротермальной системы за счет кипения глубинного раствора. Такая стратификация характерна для многих гидротермальных систем, например, для Кошелевской (п-ов Камчатка) [Калачева и др. 2016]. Таким образом, оз. Кипящее представляет собой проявление независимой вулкано-гидротермальной системы, типичной для активных вулканов с кратерными озерами. Это означает, что эта система является «конденсором» магматических газов, отделяющихся от неглубокого магматического очага под озером. Малоглубинный очаг, вероятно, является частью более глубокого, более древнего очага, над которым сформирован классический хлоридный натриевый резервуар. Локальные тектонические нарушения могут способствовать смещению хлоридно-натриевых вод глубинного геотермального резервуара и ультракислых «магматических» вод, что приводит к более высоким по отношению к породе содержаниям натрия и калия и относительно высоким pH ($2 < \text{pH} < 2.5$) воды озера.

3.5. Выводы по Главе 3

Основными процессами, определяющими формирование ультракислых $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) вод, являются адсорбция магматических летучих веществ в неглубоких водоносных горизонтах в вулканических постройках (анионы) и растворение вмещающей породы (катионы). Однако, локальные (морфологические, геологические, гидрологические и др.) условия также являются значимыми.

Систематика ультракислых вулканических вод Курильских островов, основанная на отношениях $\text{SO}_4/\text{Cl}/\text{F}$, $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Al}+\text{Fe})$ и изотопном составе (δD , $\delta^{18}\text{O}$), показывает наличие дополнительных процессов, меняющих исходный состав вод. На основании этого

выделены три группы АСC-вод, различающиеся по pH, температуре, минерализации и отношению SO_4/Cl .

В первую группу «классических» ультракислых вод $\text{SO}_4\text{-Cl}$ состава 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 ($\text{SO}_4\text{-Cl}$) 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 АСC-вод Курильских островов эквивалентен растворению менее 10 грамм породы на один литр воды.

Для каждой группы АСC-вод Курильских островов выявлено характерное распределение коэффициентов обогащения и редкоземельных элементов. Воды вулканов Эбеко и Баранского (классический тип) обогащены летучими элементами (В, As, Se, Te, Cd, Pb, Ge, Tl), на линии растворения породы находятся высокочargedные и крупноионные литофильные, а также редкоземельные элементы. Для разбавленных вод характерно резкое уменьшение концентраций всего спектра элементов и минимум Eu с одновременным обеднением легких и тяжелых РЗЭ за счет со-осаждения в области разгрузки. Смешанные воды максимально обогащены летучими (В, Zn, Se, Cd, As, Te) и редкими щелочными (Li, Rb, Cs) элементами, но обеднены в отношении легких редкоземельных элементов.

ГЛАВА 4. ВЗАИМОСВЯЗЬ ПОВЕДЕНИЯ УЛЬТРАКИСЛЫХ ВОД И ВУЛКАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Гидротермальные системы с горизонтами ASC-вод характерны, как правило, для вулканов, на которых происходят частые фреатические события. В западной литературе для таких вулканов иногда используют термин «wet volcanoes» – «мокрые вулканы». Возникают вопросы: каким образом вулканическая активность (фреатическая и/или магматическая) может влиять на состав и режим разгружающихся ультракислых растворов? Можно ли идентифицировать процессы гидротермально-вулканического (магматического) взаимодействия, предваряющие фреатические извержения? Это фундаментальные и еще не решенные проблемы вулканологии, которым посвящены исследования многих научных коллективов мира. Результаты таких исследований показывают, что температура, химический и изотопный составы термальных вод (как разгружающихся в виде источников, так и образующих кратерные озера) имеют тенденцию изменяться в зависимости от вулканической активности, также как меняется состав фумарольных газов [Fischer et al., 1997; Takahashi et al., 2015; Federico et al., 2017; Shinohara et al., 2018; Ueda et al., 2021; D’Arcy et al., 2022].

В главе на отдельных примерах из мировой практики рассмотрена возможность использования изменений содержания основных анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) и их отношения (SO_4/Cl) в термальных водах в качестве геохимических индикаторов, предваряющих или являющихся следствием вулканических событий. На примере двух полярных видов проявлений ультракислых гидротермальных систем (термальные источники и кратерное озеро вулкана Эбеко (о. Парамушир)) определены возможные сценарии изменения химического и изотопного составов термальных вод как отклик на происходящие вулканические волнения. На примере вулкана Малый Семячик, с привлечением данных по другим вулканам, показаны различные аспекты вариаций физико-химических параметров кратерных озер в связи с изменением состояния вулкана.

Защищаемое положение (третье): 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.

4.1. Эволюция химического состава термальных источников во времени

4.1.1. Изменение отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в составе вод термальных источников (мировые примеры)

ASC-воды, разгружающиеся в пределах постройки действующих вулканов, отражают состояние активности вулкана-хозяина. Одним из наиболее эффективных показателей изменения состава ультракислых вод в связи с вулканической деятельностью является отношение SO_4/Cl [Rowe et al., 1992; Takano et al., 1994; Martínez et al., 2000; Hirabayashi, Mizuhashi, 2004; Rouwet et al., 2014; de Moor et al., 2017; Ueda et al., 2021; Yaguchi et al., 2021]. Вулкано-гидротермальные системы с кратерными озерами более чувствительны к изменениям, происходящим на вулкане, чем системы с источниками. Озера, действующие как химические конденсаторы вулканического пара с его сложным химическим составом, значительно быстрее откликаются на изменение в состоянии вулкана-хозяина, как на уровне геохимии воды, так и в отношении ее температуры и цвета [Калачева и др., 2022б; Мельников, Калачева, 2023; Hurst et al., 1991, 2012, 2015; Pasternack, Varekamp, 1997; Ohsawa et al., 2010; Murphy et al., 2018; Taran et al. 2021 и др.]. Увеличение концентраций сульфат- и хлорид-ионов, зафиксированное наряду с другими факторами в 2018 г. в кратерном озере вулкана Малый Семячик, свидетельствовало о наступлении нового периода его активизации после длительного периода покоя, выраженного в увеличении поступления магматических летучих (в первую очередь HCl и SO_2) в гидротермальную систему вулкана [Taran et al., 2021]. Вместе с тем, на примере кипящего источника Обуки, геохимический мониторинг которого осуществляется более 70-ти лет, показано, что отклик гидротермальной системы может произойти не только до или во время периода повышенной активности вулкана, но и спустя много лет после окончания события [Ueda et al., 2021]. Это связано с тем, что скорость отклика вулканических событий на состав источников зависит, в первую очередь, от скорости движения термальных вод в системе. Так, например, в группу горячих источников, расположенных в эксплозивном кратере вулкана Акита-Якеяма (о. Хонсю, Япония), входит крупный, дебитом ~160 л/с, кипящий источник Обуки с водой ASC-типа с $\text{pH} = 1-1.3$ и минерализацией >5 г/л (Глава 1, Таблица А1). Особенностью этого источника является мольное отношение $\text{SO}_4/\text{Cl} < 0.2$, которое только дважды за весь период наблюдения изменялось в сторону увеличения (Рисунок 4.1): один раз в период с 1973 по 1991 гг., а затем в 2013-2015 гг. [Ueda et al., 2021].

Максимальное значение отношения SO_4/Cl составляло 0.34-0.35 (в 1977 г и 2013 г.). Высокие значения отношения SO_4/Cl в первом пике сохранялись около 18 лет, с 1972 по 1990 гг., во втором сохранялись всего три года (2013-2015 гг.). Проведенное авторами цитируемой работы моделирование, показало, что при поступлении магматического газа, богатого SO_2 , во флюидный коллектор вулкана происходит резкое увеличение отношений SO_4/Cl в системе, но на

поверхности в источниках соответствующие изменения происходят только примерно через 30 лет, т.е. пик 1977 г. связан с извержением 1947-1957 гг., а пик 2013-2013 гг. – с извержением 1986 г. Эти данные подтверждаются результатами изучения изотопного состава водорода. Основываясь на данных по концентрациям трития в термальных и речных водах, время пребывания термальной воды в системе до выхода на поверхность оценено в 13-25 лет [Furukawa, Ueda, 2021].

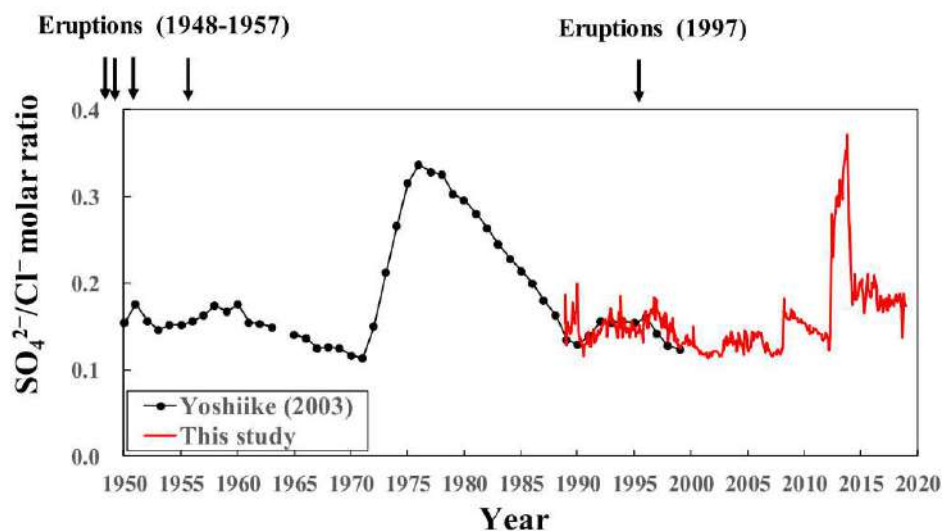


Рисунок 4.1. – Временные изменения мольного отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в воде горячих источников Обуки с 1950 по 2019 гг. [Ueda et al., 2021]. Стрелка указывает на фреатические извержения вулкана Акита-Якеяма

Другим примером более быстрой реакции на происходящие вулканические события может служить вулкан Кусацу-Сиране (о. Хонсю), вмещающий как кратерное озеро, так и несколько групп термальных источников, в том числе и с ASC-водами. Химический анализ воды кратерного озера проводится непрерывно с 1965 г. [Ohba et al., 1994, 2000, 2008, 2019], тогда как наблюдения за химическим составом термальных вод происходят нерегулярно [Kikawada et al., 1993, 2008, 2013, 2017]. Один из горячих источников, носящий название Кагуса и расположенный в 2 км к востоку от кратерного озера, представляет собой разгрузку ультракислых вод сульфатно-хлоридного состава. Ряд режимных гидрохимических наблюдений представлен в работе [Kikawada et al., 2002]. На Рисунке 4.2 отображено изменение соотношений SO_4/Cl как в источнике, так и в озере (по данным [Ueda et al., 2021]). На график также вынесены фреатические извержения вулкана, произошедшие в 1976, 1982 и 1983 гг., периоды повышения фумарольной активности (1963 и 1971 гг.) и землетрясения 1986-1991 гг. Соотношение SO_4/Cl в воде кратерного озера резко увеличивалось в период активности вулкана, от 0.31 (1981 г.) до максимального значения 0.81 (1984 г.), а затем снизилось примерно до 0.2 и повторно возросло в 1991 г. В горячем источнике Кагуса наблюдалось увеличение отношения SO_4/Cl от значения 0.56 (1976 г.) до 0.83 (1985 г.), а затем происходило довольно неравномерное снижение до 0.5. То есть,

спустя год после изменения химического состава воды в озере в ответ на изменение состояния вулкана, произошел отклик и в источниках.

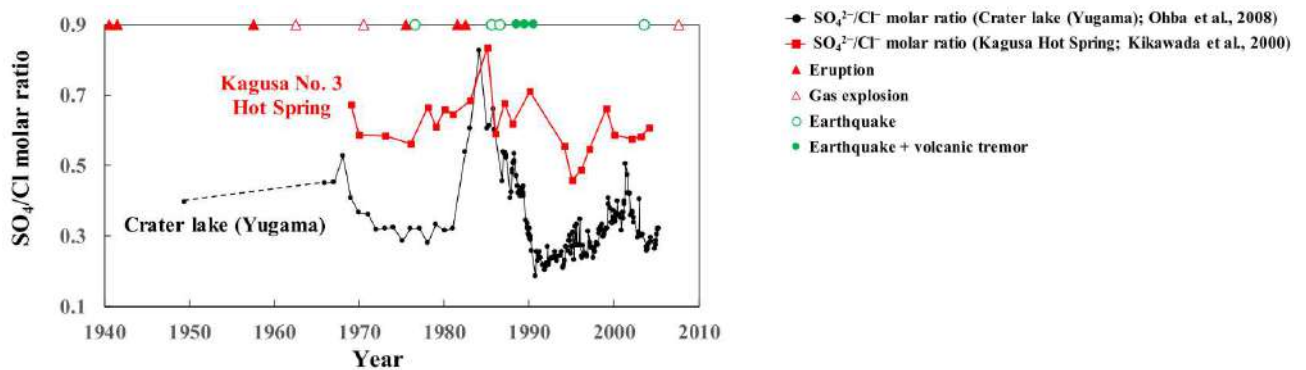


Рисунок 4.2. – Временные изменения соотношения SO_4/Cl в кратерном оз. Югама и горячем источнике Кагуса (вулкан Кусацу-Сиране) [Ueda et al., 2021]

Многолетние режимные наблюдения, проводимые на источниках, расположенных в кратере вулкана Папандаян (Индонезия) показали, что до и после фреатического извержения в ноябре 2002 г. происходили значительные изменения в химическом и изотопном ($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$) составах термальных вод ASC-типа [Mazot et al., 2008]. Отношение SO_4/Cl резко возросло после серии фреатических взрывов (Рисунок 4.3а) с одновременным снижением величины изотопного состава серы (с 10 ‰ до -0.3 ‰). Авторы цитируемой работы определили, что такой парный эффект означает увеличение поступления «гидротермального» компонента в кислый гидротермальный флюид после взрывов, сульфат при этом является продуктом окисления H_2S .

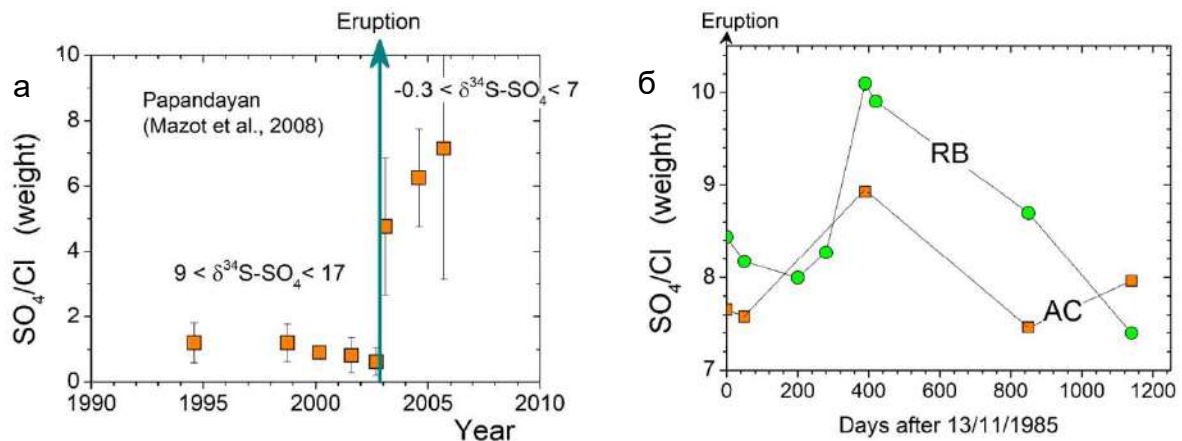


Рисунок 4.3. – Временные изменения соотношения SO_4/Cl в источниках вулкана Папандаян (а) и Невадо-дель-Руис (б), из [Taran, Kalacheva, 2020] по данным [Mazot et al., 2008; Sturchio, Williams, 1990]. AC – источники Агуа Кальенте и RB – источники Термалис дель Руис

Режимные наблюдения за ультракислыми источниками, расположенными на склоне вулкана Невадо дель Руис (Колумбия), проводились с 1968 по 2014 гг. [Sturchio et al., 1988a; Giggenbach et al., 1990; Sturchio, Williams, 1990; Inguaggiato et al., 2015; Federico et al., 2017]. С 2012 г. вулкан находится в состоянии активности с регулярными выбросами пепла и чрезвычайно

высокими объемами выброса SO_2 . До 2012 г. фреатические события происходили, например, в 1985, 2000, 2010 гг. (Global Volcanism Program <https://volcano.si.edu/Volcano.cfm?vn=351020>). За трехлетний период опробования двух источников после извержения 13.11.1985 г. было выявлено [Sturchio, Williams, 1990], что соотношение SO_4/Cl (см. Рисунок 4.3) возросло спустя год после вулканического события.

4.1.2. Эволюция химического состава Верхне-Юрьевских термальных источников

Из всех вулкано-гидротермальных систем Курильских островов, только для вулкана Эбеко (о. Парамушир) существуют более-менее продолжительные ряды наблюдений за химическим составом АСВ-вод, включая оз. Горячее (Средний кратер), бессточные водно-грязевые котлы Северо-Восточного фумарольного поля и Верхне-Юрьевские источники.

Верхне-Юрьевские источники имеют самую продолжительную историю исследований, начиная с 50-х годов XX-го века. Однако, такой последовательности данных, как для источника Обуки (Япония) или источников вулканов Поас и Копауэ, они не имеют. Тем не менее, сравнительный анализ гидрохимических данных за длительный период наблюдений может помочь выявить особенности в общей изменчивости компонентного состава источников и определить отклик на происходящие события на вулкане Эбеко. Рассмотрим произошедшие изменения в содержании макрокомпонентов на примере двух источников, имеющих наиболее длинные ряды геохимических данных: Источник № 1 (Верхняя группа) и источник У лавового потока (Нижняя группа) (Описание источников и их местоположение дано в **Главе 2.3.1**). Впервые эти источники были опробованы в 1952 г., когда содержания Cl^- и SO_4^{2-} , растворенного алюминия и железа были заметно выше, чем в последующие годы (Таблица В1, Таблица В2). В начальный период (1955-1961 гг.) была отмечена максимальная температура воды ($94-95^\circ\text{C}$) и самый низкий pH (0.86). Упоминания о низкотемпературных фумаролах в верховьях р. Юрьева также относятся к этому периоду [Зеленов и др., 1965].

На Рисунке 4.4 приведено изменение содержания основных анионов и их соотношений в режимных источниках во времени и в сопоставлении с периодами активизации вулкана Эбеко. Подобная корреляция изучалась нами ранее [Калачева, Котенко, 2013; Kalacheva et al., 2016], но однозначного вывода сделать не удалось, так как использовался неполный набор литературных данных и короткий ряд собственных наблюдений.

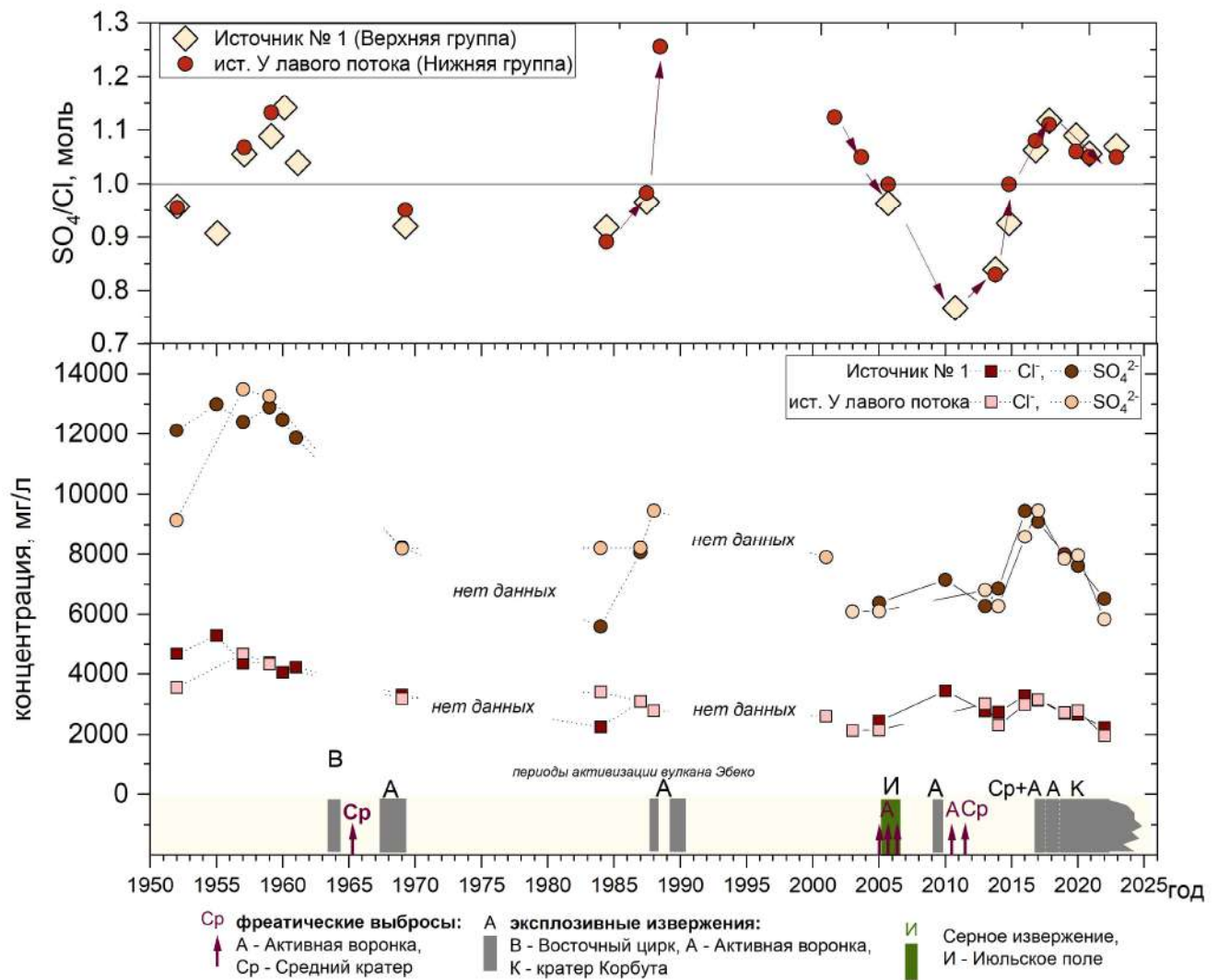


Рисунок 4.4. – Изменение во времени в водах Верхне-Юрьевских источников содержания SO_4 и Cl и их отношения (SO_4/Cl) в сопоставлении с периодами активизации вулкана Эбеко

Редкие данные опробования в период с 1970 г. по 2003 г. не позволяют судить о реакции гидротермальной системы на усиления активности вулкана в этот период. Однако, просматривается некоторая тенденция увеличения отношения SO_4/Cl перед эксплозивными событиями 1987-1990 гг., зафиксированными в работе [Мелекесцев и др., 1993]. С 2003 г. проводится относительно регулярный мониторинг химического состава Верхне-Юрьевских источников. В период с 2003 г. по 2010 г. наблюдается постоянное уменьшение величины отношения SO_4/Cl , (с 1.13 до 0.75.). Учитывая отсутствие данных режимных наблюдений 2006-2009 гг., трудно сказать, происходило ли это уменьшение постепенно или ступенчато. Также нельзя сделать однозначные выводы о том, было ли предшествующее снижение показателя вызвано «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 эксплозивных взрывов из Активной воронки [Котенко и др., 2010, 2012]. В химическом составе воды в этот период

значимых колебаний не выявлено (Таблицы В1, В2). При практически ежегодном опробовании (2010-2022 гг.) удалось выявить отклик системы на вулканические события.

Осенью 2016 г. начался новый этап эруптивной активности вулкана, продолжающийся в настоящее время. Практически за 5 лет до этого события мы наблюдали начало роста значения отношения SO_4/Cl , продолжавшегося до 2017 г. Резкое увеличение (по сравнению с 2014 г.) концентраций Cl^- (на 20-59 %) и SO_4^{2-} (38-70 %) в воде было 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 то что извержение продолжается, наблюдается спад концентраций анионов до предэруптивного периода 2013-2014 гг. Однако, отношение SO_4/Cl , несколько снизившееся к 2020 г., остается стабильно высоким (~1.1).

Параллельно с изменением химического состава термальных вод выявлено утяжеление изотопов $\delta^{18}O$ и δD в пробах 2016-2017 гг. относительно 2014 г. [Калачева, Таран, 2019]. На график (Рисунок 4.5) к опубликованным данным добавлены точки по состоянию на 2020 и 2022 гг. Обобщение полученных результатов сводится к следующему:

а) Изотопные составы Верхне-Юрьевских источников по данным опробования 2014 г. локализуются вблизи линии метеорных вод, но с заметным положительным сдвигом по $\delta^{18}O$ и δD за счет смешения магматических паров и метеорных вод (Рисунок 4.5а), они также характеризуются высокой корреляцией между концентрациями Cl^- -ионов и величинами δD и $\delta^{18}O$ (Рисунок 4.5в).

б) Точки данных 2016 и 2017 гг. лежат на продолжении тренда, отмеченного для проб 2014 г. (Рисунок 4.5а, б); одновременно с утяжелением изотопного состава в термальных водах увеличилась концентрация хлорид-ионов (Рисунок 4.5в), что, согласно [Taran, Zelenski, 2015], является признаком увеличения доли магматической воды в питании термальных вод и вулканических паров.

в) В предэруптивный период, с октября 2015 г. по сентябрь 2016 г., был выявлен рост содержания SO_2 , CO_2 , H_2 во всех фумарольных газах и HCl в высокотемпературных газах вулкана Эбеко, также отмечено изменение изотопного состава воды в их конденсатах [Котенко и др., 2022]. То есть, увеличение концентраций сульфат- и хлорид-ионов и изменение изотопного состава термальных вод происходили одновременно как в привершинной части вулкана, так и на его северо-западном склоне.

г) По состоянию на 2020 и 2022 гг., для Верхне-Юрьевских источников наблюдалось восстановление предэруптивных значений (2014 г.) изотопного состава и концентрации хлорид-ионов.

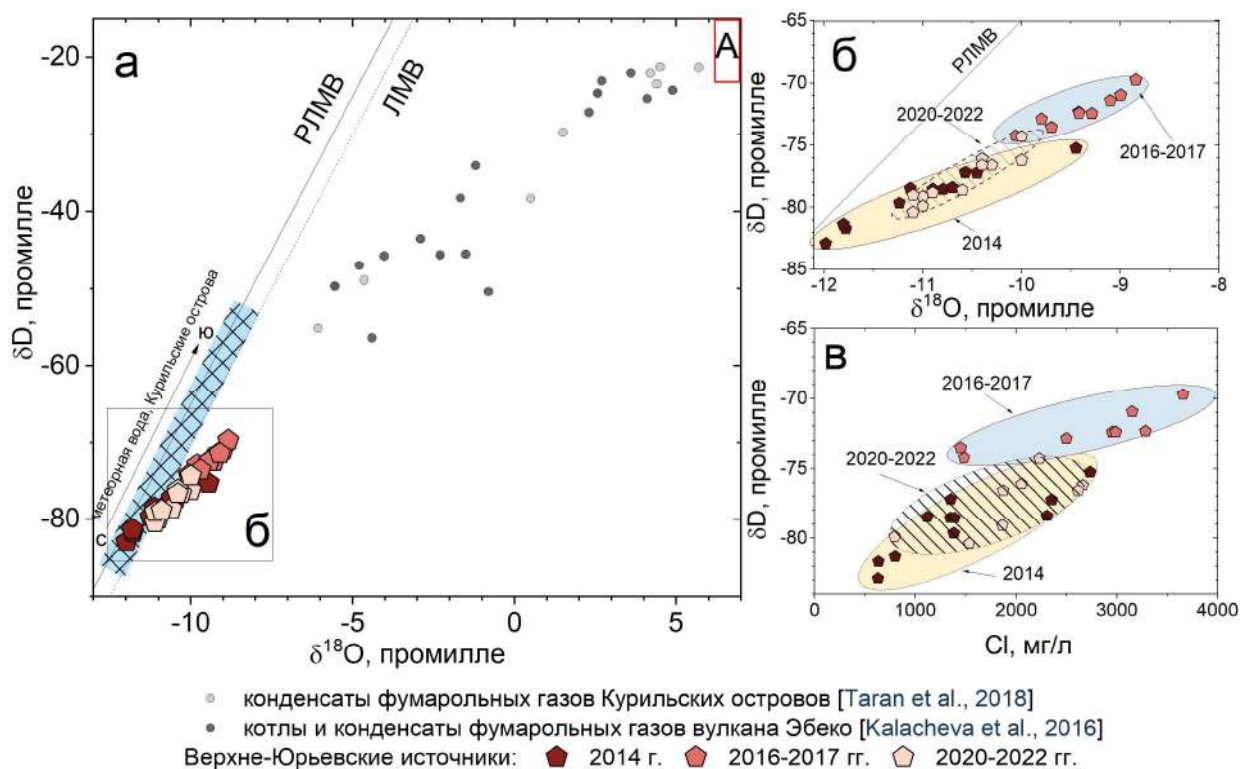


Рисунок 4.5. – Изотопный состав Верхне-Юрьевских источников (по данным 2014-2022 гг.): соотношение $\delta^{18}\text{O}$ к δD (а). А – область распространения андезитовых вод, по [Таран и др., 1989]. РЛМВ – региональная линия метеорных вод, по [Чешко, 1994], ЛМВ – глобальная линия метеорных вод, по [Craig, 1961]. Стрелка С–Ю обозначает изменение изотопного состава поверхностных вод от северных к южным островам; соотношение $\delta^{18}\text{O}$ к δD для Верхне-Юрьевских источников (увеличенный фрагмент) с выделением характерных распределений данных по отдельным периодам (б); соотношение Cl к δD для Верхне-Юрьевских источников (2014-2022 гг.) с выделением характерных распределений данных по отдельным периодам (в)

Таким образом, выявлен отклик гидротермальной системы вулкана Эбеко на его извержение 2016 г., который отмечается только в подготовительный период, когда происходило увеличение дегазации питающей вулкан магматической системы, и сохраняется в начальную фазу извержения. Через некоторый промежуток времени наблюдается значительное снижение концентраций сульфат- и хлорид-ионов. Более того, в 2022 и 2024 гг. зафиксированы наиболее низкие значения за всю историю наблюдений за вулканом. Возможно, пока происходит извержение, гидротермальная система будет продолжать «разбавляться» метеорной водой.

Заметные изменения были зафиксированы как в фумарольных газах вокруг вершины, так и в горячих Верхне-Юрьевских источниках. Дегазация свежей риолитовой магмы создает перед фронтом ореол с аномальными термическими и геохимическими свойствами, который первым достигает гидротермальной системы [Belousov et al., 2021]. Увеличение потока кислых газов (преимущественно, SO_2 и HCl) вызывает предэруптивные изменения химического и изотопного составов термальных вод и фумарольных газов. Впервые эти изменения были зафиксированы за 3-4 месяца до начала извержения, но, скорее всего, они начались несколько раньше, так как

опробование термальных вод в 2015 г. не проводилось. Замедленные условия водообмена в постройке вулкана привели к тому, что в начальный период извержения еще сохраняются аномальные значения параметров. После того, как магматическое тело прорывает гидротермальную систему, остывающая и уже «отдавшая» часть газов магма изолируется от системы. Вся эруптивная активность происходит через фронт потока, а в гидротермальную систему поступает небольшое количество газов. Возможно, для Верхне-Юрьевских источников время отклика на изменение состояния вулкана в стадии подготовки и начала извержения, а также время возврата к «нормальному» состоянию, имеют временные значения 1-2 года и зависят от скорости подъема магмы и скорости водообмена.

Следовательно, как и для вулканов Поас и Копауэ, наблюдается рост абсолютных концентраций элементов в периоды фреатической активности вулкана Эбеко. При этом, указанные эффекты предвещают извержение, что делает Верхне-Юрьевские источники потенциально возможным объектом для геохимического мониторинга за вулканом Эбеко. Для дальнейшего изучения и детализации аспектов отклика гидротермальной системы вулкана на продолжающееся извержение необходимо продолжить ряд наблюдения за Верхне-Юрьевскими источниками. Наиболее продуктивными для режимных наблюдений являются «Источник № 1» (Верхняя группа источников) и один из источников, расположенных вблизи фронта лавового потока вулкана Эбеко.

4.1.3. Отношение SO_4/Cl в водных/водно-грязевых котлах вулкана Эбеко

Водные и водно-грязевые котлы встречаются практически на всех фумарольных полях вулкана Эбеко. Среди них четко выделяются два типа:

- 1) небольшие кратковременные, возникающие в период снеготаяния или после дождей в пониженных участках в местах сосредоточения маломощных парогазовых струй;
- 2) крупные длительно живущие, образующиеся в результате гидротермальных взрывов в местах расположения наиболее мощных фумарол. Механизм их образования, на примере Юго-Восточного поля вулкана Эбеко, рассмотрен в работе [Котенко Т., Котенко Л., 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) (Рисунок 4.6а).

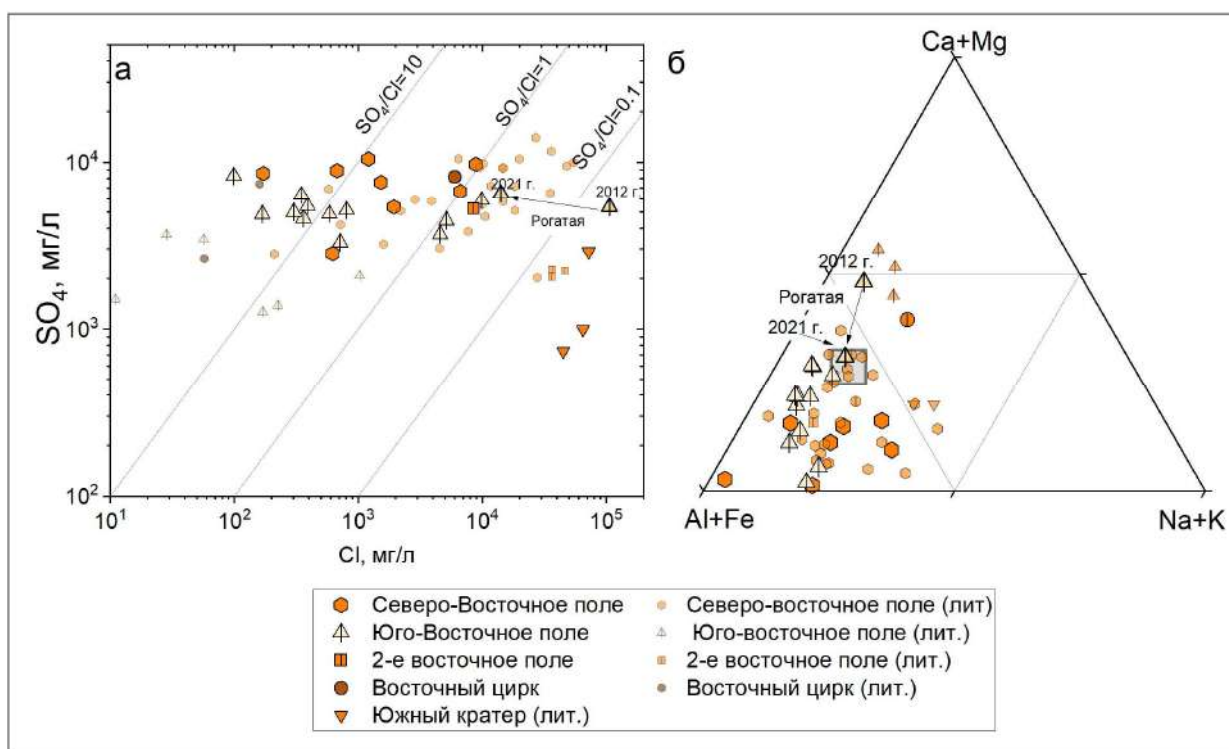


Рисунок 4.6. – Отношение анионов (а) и катионов (б) в воде котлов основных фумарольных полей вулкана Эбеко. Серый квадрат – средний состав пород, слагающих вулкан Эбеко

Непосредственно после образования, длительно живущие крупные котлы содержат кипящий высокоминерализованный (>100 г/л) раствор хлоридного состава с отрицательными значениями pH (Таблица В3). Преобладающими катионами, как и в любых других котлах, являются Al^{3+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и Ca^{2+} . Впоследствии состав воды меняется, количество Cl^- уменьшается, а содержание SO_4^{2-} возрастает. Наиболее ярко подобные котлы представлены на Юго-Восточном фумарольном поле вулкана. Это поле находится на внешнем восточном склоне Южного кратера (см. Глава 2.3.1, Рисунок 2.13). Начиная с 1950-х гг. здесь постоянно одновременно функционируют 3-5 крупные фумаролы, образующие серные постройки высотой до 6 м [Сидоров, 1966а, Мархинин, Стратула, 1977, Котенко и др., 2007, Котенко Т., Котенко Л., 2014]. Средняя температура газов на выходе колеблется в диапазоне 110-140°C. Помимо фумарол здесь повсеместно встречаются мелкие парогазовые выходы, обширные прогретые площадки и небольшие водные и водно-грязевые котлы. На поле неоднократно происходят гидротермальные взрывы с разрушением крупных серных построек, истечением потоков жидкой серы, повышением температуры газов и формированием на месте взорвавшихся фумарол воронок с кипящим минерализованным раствором [Котенко Т., Котенко Л., 2014]. Так на месте взорвавшейся в 2012 г. фумаролы Рогатая (Рисунок 4.7а) образовался котел, существующий и в настоящее время (Рисунок 4.7б-г).



Рисунок 4.7. – Фумарола Рогатая (а) и водно-грязевой котел, сформировавшийся на ее месте после фреатического взрыва, по состоянию на 2014 г. (б), 2020 г. (в) и 2021 г. (г).

Автор фото – (а, б) Л. Котенко

Сразу после формирования концентрация Cl^- в воде котла достигала 106 г/л (при общей минерализации 117 г/л), через месяц минерализация уменьшилась до 77 г/л [Котенко Т., Котенко Л., 2014]. Спустя почти 10 лет (в 2021 г.) нами был опробован данный котел. В нем находилась вода хлоридно-сульфатного состава с минерализацией 18 г/л и $\text{pH} = 0.58$. (Рисунок 4.7б). Повторное опробование в 2024 г. рост содержания основных анионов, повышение минерализации до 30 г/л и уменьшение pH до 0.46. Ввиду отсутствия ряда наблюдений сказать, связаны ли эти изменения с общим состоянием вулкана невозможно. Единственный более-менее продолжительный и регулярный ряд наблюдений существует только для крупных долгоживущих котлов Северо-Восточного поля.

Северо-восточное поле расположено оно на высоте 1 000-1 020 м, на северо-восточной границе современной постройки вулкана Эбеко (см. Глава 2.3.1, Рисунок 2.13). Помимо низкотемпературных фумарол ($<110^\circ\text{C}$), в пониженных участках поля всеми исследователями отмечалось наличие 1-2 крупных и более десятка маломощных кипящих котлов [Сидоров, 1966а; Никитина, 1978 и др.]. В начальный период наблюдения в восточной части поля существовал интенсивно бурлящий в центре котел Белый Ключ с ультракислой ($\text{pH} < 0.3$) минерализованной

(>30 г/л) водой хлоридного состава с температурой 88-95°C, (Таблица В3). С середины 1960-х гг. уже в западной части поля функционировал Серый Ключ схожего химического состава, а Белым Ключом стали называть ручей, дренирующий поле [Никитина, 1978]. В последние 20 лет (с 2001 г. по 2017 г.) здесь, помимо 3-4 крупных фумарол с температурой 98-120°C и прогретых площадок, располагалось несколько кипящих котлов небольших размеров, появляющихся в период снеготаяния или после дождей. На западной окраине поля находился практически бессточный котел Большой диаметром 5 м, содержащий мутную белесую воду с высотой выплесков до 0.5-0.7 м. Температура воды в центральной части достигала 96°C, у края не превышала 70-75°C, значение pH ~ 1, минерализация превышала 10 г/л. Начиная с 2018 г., все котлы, включая Большой перестали существовать, на их местах наблюдаются только парогазовые выходы разной мощности. Для котлов поля отмечается широкий диапазон отношений SO_4/Cl (см. Рисунок 4.6). В целом, данные опробования, произведенного в течение двух продолжительных периодов наблюдений, указывают на то, что в 1952-1971 гг. преобладали котлы хлоридного или хлоридно-сульфатного состава, а после 2001 г. – сульфатного или сульфатно-хлоридного. Катионный состав при этом достаточно постоянен. Основными компонентами являются Al^{3+} и $Fe_{общ.}$.

На Рисунке 4.8 представлены обобщенные данные по существовавшим в разные периоды времени котлам Белый Ключ (1955-1962 гг.), Серый Ключ (1964-1971 гг.), Большой (2001-2017 гг.). В начальные периоды наблюдения (1955-1962 гг.), в котле Белый ключ отмечалась тенденция к уменьшению весового соотношения SO_4/Cl в два раза, с 1 до 0.5, в основном за счет изменения содержания Cl^- . После фреатического взрыва зимой 1963 г., в период активизации в Восточном цирке [Сидоров, 1966а], на Северо-Восточном поле произошли изменения, в результате которых образовался новый Серый Ключ. В публикациях указанного периода отсутствуют детальные описания, но, судя по химическому составу, высокому (>82 г/л) содержанию Cl^- и крайне низкому pH (0.36), а также по аналогии с событиями, которые мы наблюдали на Юго-Восточном поле после взрыва фумаролы Рогатая, этот котел сформировался на месте одной из крупных фумарол. Содержание сульфат-ионов в новообразованном котле в течение года вернулось к уровню, наблюдавшемуся ранее в Белом ключе, а количество хлорид-ионов стало постепенно уменьшаться. В период активизации вулкана в конце 1960-х гг. наблюдалось максимальное снижение концентраций SO_4 и Cl^- , тогда как в 1971 г. был зафиксирован их рост. При этом, в отношении SO_4/Cl сохранилась общая тенденция к уменьшению, зафиксированная после получения первых данных в 1955 г.

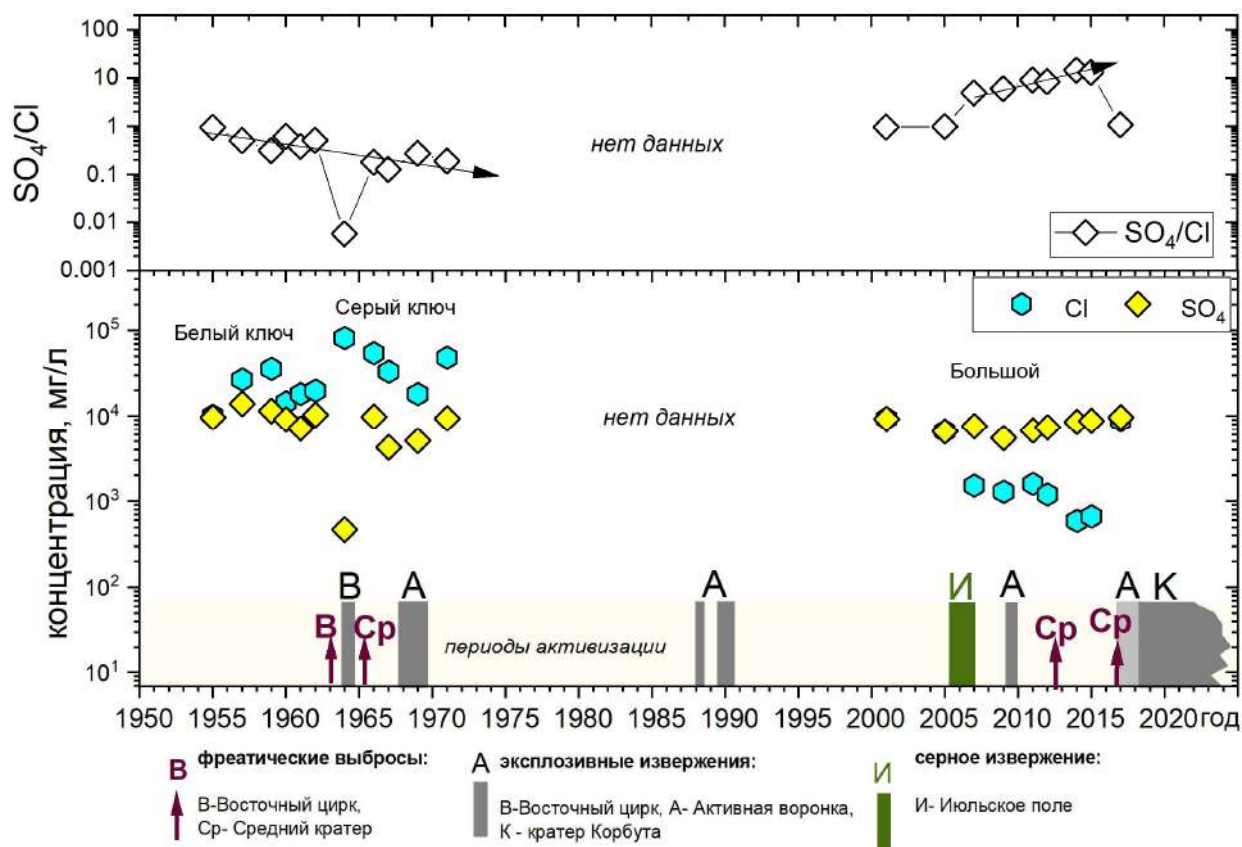


Рисунок 4.8. – Вариации анионного состава котлов Северо-Восточного поля с 1951 по 2017 гг.

Следующий блок данных относится к 2001-2017 гг. и связан с котлом Большой. В 2001 и 2005 гг. в его составе отмечалось практически равное содержание сульфат- и хлорид-ионов. В 2005 г., после формирования Июльского поля в результате серного извержения [Котенко и др., 2007], в котле произошло резкое уменьшение концентрации Cl^- . В течение нескольких лет, при небольшом среднем росте концентраций SO_4^{2-} , тенденция сокращения содержания хлора в воде сохранялась, следовательно, постепенно увеличивалось соотношение SO_4/Cl . В 2017 г., после начала текущего извержения, в составе воды снова произошли резкие изменения. Концентрация Cl^- значительно возросла, весовое соотношение SO_4/Cl уменьшилось до единицы. Анионный состав воды в котле в 2017 г. соответствовал данным за 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 и 2021 гг.

4.2. Гидрологическая и гидрохимическая эволюция кратерных озер в связи с изменением состояния вулкана-хозяина

4.2.1. Гидрологический и гидрогеохимический режим кратерного озера вулкана Эбеко

Гидрологическая эволюция озера. После извержения 1934-1935 гг. в Среднем кратере вулкана Эбеко образовалось озеро (Рисунок 4.9а), которое (по состоянию на 1951-1957 гг.) имело ромбовидно-овальную форму с площадью водного зеркала 21 600 м². В рельефе дна выделялись 4 воронки глубиной до 17 м [Иванов, 1957]. Вода в озере была ультракислой (рН = 1.3), SO₄-Cl-Na состава, с минерализацией 4.7 г/л. Температура воды в среднем составляла 30-35°C, повышаясь до 62-90°C в местах расположения подводных парогазовых выходов (Приложение В, Таблица В4).

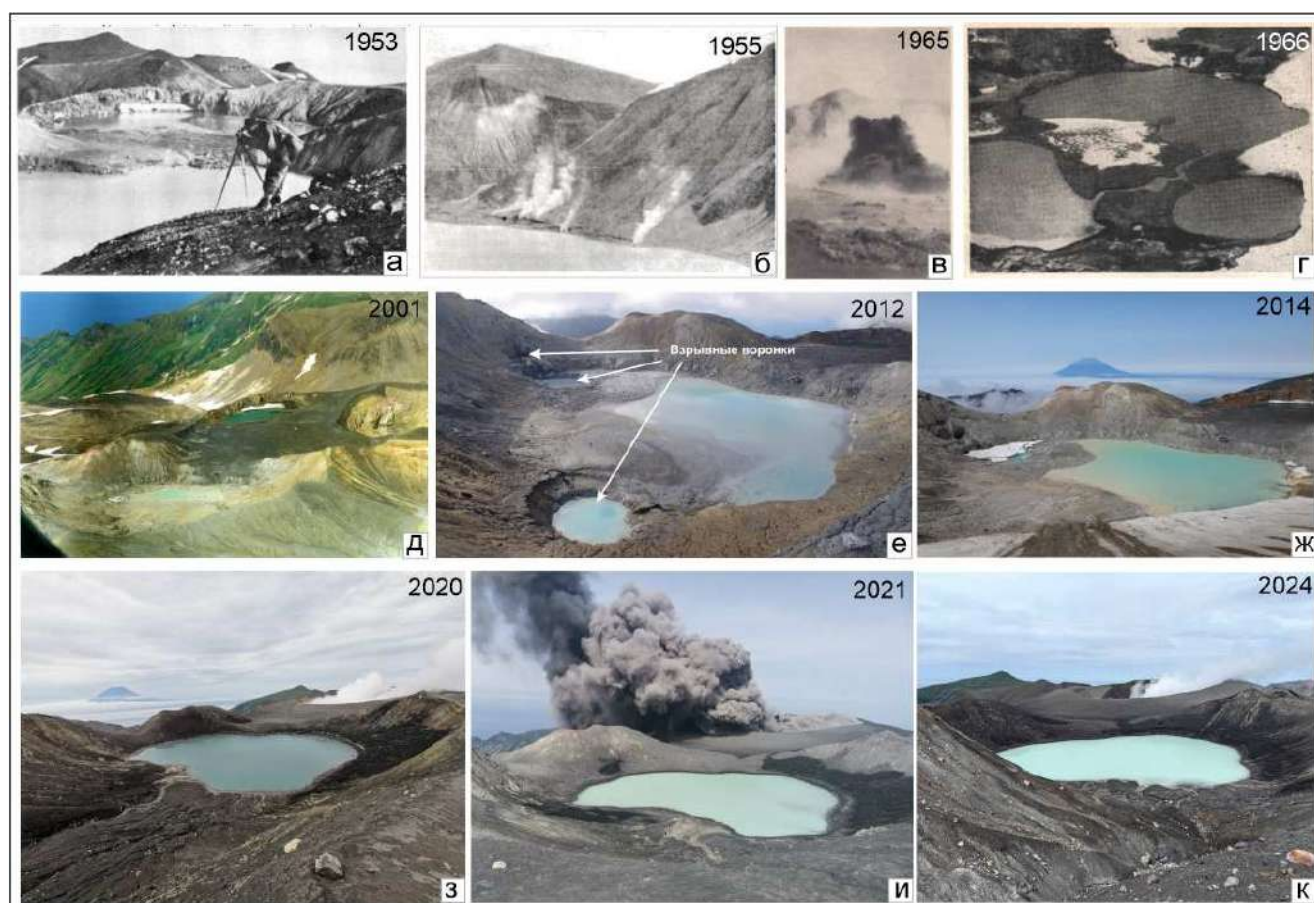


Рисунок 4.9. – Гидрологическая эволюция оз. Горячее в кратере вулкана Эбеко: состояние на 1953 г. [Горшков, 1967] (а), фумаролы на берегу озера [Иванов, 1957] (б), фреатическое извержение 08.08.1965 г. [Скрипко и др., 1966] (в), озеро в 1966 г. [Храмова, 1987] (г), современные этапы наблюдения (д-к).

Автор фото (д-е) –Л. Котенко

По берегам озера почти непрерывным кольцом располагались фумаролы, парящие колодцы, кипящие водно-грязевые котлы разных размеров. В котлах преобладали сульфатные воды со смешанным катионным составом и минерализацией 2-4 г/л. На южном берегу озера, почти на уровне воды, располагался крупный трещинный горячий ($T = 77^{\circ}\text{C}$) источник с $\text{pH} < 1$ [Иванов, 1957]. Вода ($Q \sim 1\text{-}2$ л/сек) вытекала из широкой трещины (сечением до 10 см) с одновременным бурным выделением газов и вливалась в озеро. Этот выход воды был единственным видимым постоянным источником питания озера. Сток из озера осуществлялся через протоку в Северный кратер в оз. Холодное (Рисунок 4.9а).

Согласно [Сидоров, 1966а], интенсивность гидротермальной деятельности в кратере стала резко снижаться после 1957 г, и уже в 1959-1960 гг. фумаролы прослеживались только вдоль западного и южного берегов озера, уровень воды в озере снизился, сток из него прекратился. В западной части кратера обнажились гидросольфатары, представляющие собой различных размеров углубления, заполненные мутной, местами газирующей водой с температурами от $35\text{-}41^{\circ}\text{C}$ до $87\text{-}96^{\circ}\text{C}$, pH 1.4-1.7 и минерализацией 2.2-3.1 г/л. Значительное количество небольших газовых струй пробивалось со дна озера в его прибрежной части. Фумаролы с температурами газа не более 100°C и серными башнями высотой до 1 м в этот период сохранились только на южном берегу озера. Температура озерной воды в 1959-1960 гг. была уже $25\text{-}28^{\circ}\text{C}$ и продолжала снижаться. В 1963-1964 гг. она составляла всего $18\text{-}20^{\circ}\text{C}$. Источник на южном берегу, описанный ранее, больше нигде не упоминался. Нарушение баланса озера связывалось с сейсмическим событием, произошедшем 18 августа 1957 г.

8 августа 1965 г. в озере произошло фреатическое извержение (Рисунок 4.9в), в результате которого уровень воды за неделю (с 8 по 19 августа) снизился на 10-11 м. Всего ушло $160\ 300\ \text{м}^3$ воды, что составляло около 90 % от общего объема, находившегося в озере до 8.08.1965 г [Скрипко и др., 1966]. В это же время значительно сократилась и фумарольная деятельность в кратере. Дальнейшее колебание уровня воды происходило только за счет поступающих атмосферных осадков. Временами озеро заполнялось, временами – превращалось в три разобщенных небольших озерца [Храмова, 1987]. Сквозь водную толщу по-прежнему происходило поступление вулканических газов, подогревавших воду в отдельных местах до $80\text{-}90^{\circ}\text{C}$ (при низком уровне воды), при средних значениях $17\text{-}20^{\circ}\text{C}$.

В 1971-1985 гг. холодное озеро диаметром до 150 м заполняло кратер, минерализация составляла всего 0.5 г/л при $\text{pH} = 2.4\text{-}2.8$ [Барабанов, 1976ф; Меняйлов и др., 1988]. В некоторых местах на поверхности водной глади были заметны выходы газов, а на западном берегу

располагались слабые фумаролы. Во время аэрофотосъемки 3 октября 1988 г. [Мелекесцев и др., 1993] кратер был полностью сухим, признаков фумарольной деятельности обнаружено не было.

Следующий этап наблюдения за Средним кратером начался в 2001 г. и продолжается в настоящее время [Котенко, Калачева, 2021]. До осени 2016 г. режим озера был достаточно стабилен. Оно ежегодно вскрывалось ото льда в начале-конце июня. В летний период объем воды контролировался преимущественно таянием снеговых масс. В конце августа – сентябре уровень озера значительно понижался до практически полного исчезновения, а в октябре-ноябре, после прихода на остров осенних тайфунов, озерная чаша вновь наполнялась. Температура воды в среднем составляла 7-10°C, прогреваясь в августе до 12-14°C, минерализация – 0.2-0.3 г/л, pH – 2.9-3.6. В середине июля 2011 г. у оснований юго-западной и юго-восточной стенок кратера произошли четыре гидротермальных взрыва. Первые два случились под водой (после осушения этой части стали видны образовавшиеся воронки, заполненные холодной водой), а два других – в наземных условиях [Котенко и др., 2012].

В начальный период текущего извержения (октябрь 2016 г. – май 2017 г.) пепловые взрывы происходили также в Среднем кратере [Котенко и др., 2022]. В летне-осенний период 2018-2020 гг. озеро уже полностью занимало дно кратера без значительных колебаний уровня. Визуальные наблюдения с кромки кратера в этот период не обнаружили признаков гидротермальной активности. В результате гидрохимического опробования, выполненного в августе 2021 г., выявлено, что при обычной для данного времени года температуре (11°C) возросла минерализация воды до 0.76 г/л, а pH уменьшился до 2.13.

Эволюция химического состава 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 окружающими породами, 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, данные о кратерном озере, полученные в 1950-х – 1960-х гг. и в период с 2001 г. по настоящее время (Таблица В4), позволяют проследить изменение концентраций основных анионов и их соотношений и сопоставить их с периодами активизации вулкана.

На Рисунке 4.10а показаны характерные соотношения SO_4/Cl в разные периоды существования озера, а на Рисунке 4.10б отображено изменение соотношений катионов для вод оз. Горячее во времени. Для построения использованы данные из работ [Иванов, 1957; Сидоров, 1966а; Храмова, 1987; Котенко и др., 2012; Калачева, Волошина, 2022].

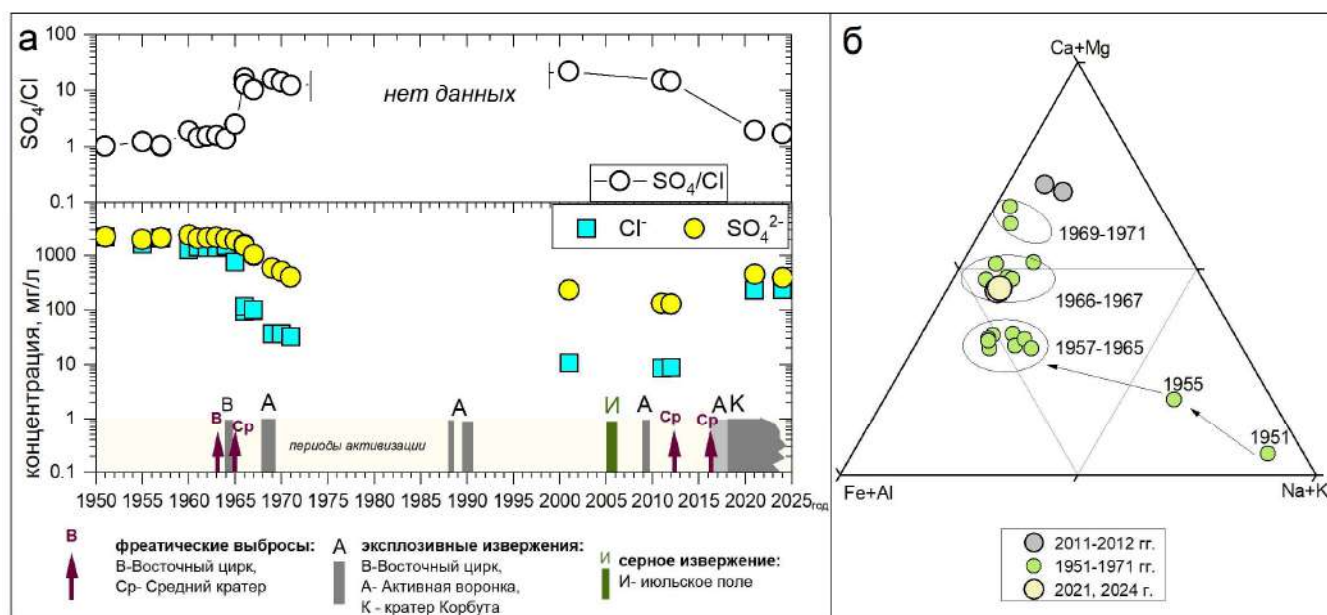


Рисунок 4.10. – Вариации анионов (а) и соотношение катионов (б) в воде оз. Горячее за весь период наблюдения

Анализ всех существующих данных показал, что эволюция химического состава вод озера происходила последовательно. В 1951-1952 гг. отмечался Na-Cl-SO₄ тип вод с минерализацией ~7 г/л и pH < 2. В течение 1955-1964 гг. наблюдались значения SO₄ 2.1-2.4 г/л и Cl 1.3-2 г/л при среднем весовом отношении SO₄/Cl, близком к единице. На фоне постепенного ослабления фумарольной активности в кратере, во второй половине 1950-х – начале 1960-х гг., при стабильных концентрациях сульфата (~2 г/л), стало снижаться содержание хлора и натрия. Это привело к уменьшению минерализации (до 4 г/л) и изменению гидрохимического типа вод на Al-Cl-SO₄.

После фреатического извержения в озере, произошедшего 8.08.1965 г., на фоне ослабления гидротермальной активности в кратере произошло резкое снижение концентрации Cl⁻ до значений менее 100 мг/л и более плавное уменьшение содержания SO₄. Соотношение SO₄/Cl возросло более чем в 10 раз и составило 13-16. В катионном составе увеличилась доля Ca²⁺. В этот период наблюдалась достаточно четкая дифференциация в анионном составе вод: в юго-западной части озера содержание SO₄²⁻ достигало 2.5 г/л, в северо-восточной части – не превышало 1 г/л. Соотношение катионов при этом оставалось стабильным по всей площади. Озерная вода период стала отвечать Ca-Al-SO₄ типу, а pH увеличился до 1.8-2.6. Тенденция снижения содержания сульфат- и хлорид-ионов фиксировалась и в дальнейшем, откликов на вулканические события конца 1960-гг. не наблюдались. В 1971 г. почти завершилось затухание фумарольной активности на этом участке. Отсутствие данных о химическом составе озерных вод с 1972 по 2000 гг. не позволяет сделать выводы о поведении озера в период извержений вулкана конца 1980-х гг., однако известно, что озеро в этот период было холодным, термальной

активности в кратере не было. Данные 2001 г. демонстрируют схожие с данными 1971 г. низкие концентрации SO_4^{2-} (235 мг/л), при весовом соотношении $\text{SO}_4/\text{Cl} = 22$. Вулканические события 2005-2011 гг., включая подводные фреатические взрывы, не внесли коррективы в величину и соотношение анионов. Некоторое снижение соотношений SO_4/Cl стало следствием уменьшения концентрации SO_4 . Данные по химическому составу вод озера после 2012 г и до 2021 г. отсутствуют. Однако, визуальные наблюдения и измерение физико-химических параметров (рН, минерализация, температура) 2013-2015 гг. указывают на то, что до начала извержения в 2016 г. озеро находилось в стабильном состоянии. Вероятнее всего, изменение химического состава началось летом 2017 г., с началом таяния снега в кратере, когда в воду стали поступать водорастворимые компоненты пеплов. Трудно точно определить, когда именно в этот процесс включился второй фактор, но данные аэрофотосъемки [Котенко, Калачева, 2021] указывают на наличие незначительных восходящих потоков в озере с 2019 г. В результате опробования 2021 и 2024 гг. выявлен рост концентраций хлорид-ионов до 234 мг/л и сульфат-ионов до 456 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 только с поступлением большого количества пепла, содержащего водорастворимые комплексы серы и хлора, выбросы которого регулярно происходят из близрасположенного кратера Корбута.

4.2.2. Эволюция физико-химических параметров кратерного озера вулкана Малый Семячик (Камчатка)

Кратерное оз. Зеленое, расположенное в кратере Троицкого вулкана Малый Семячик, – одно из немногих ультракислых кратерных озер, вмещаемых активными вулканами островных дуг и континентальных окраин (см. Глава 1). Это бессточное озеро с водой сульфатно-хлоридного состава, минерализацией выше 40 г/л и рН ниже 0.5 в периоды активности [Горшков и др., 1975; Takano, Fazlullin, 1994]. Это также одно из самых глубоких кратерных озер (до 140 м), по гидрохимическим параметрам и поведению оно сходно с хорошо изученными кратерными озерами Руапеху (Новая Зеландия), Копауэ (Аргентина), Санта Ана (Сальвадор) и некоторыми другими.

Озеро достаточно детально изучалось во второй половине XX века. Первое его описание относится к августу 1946 г. [Влодавец и др., 1948], а первое гидрохимическое опробование выполнено в 1965 г. [Иванов, 1974]. В начале 1970-х гг. была проведена первая батиметрическая съемка и рассчитан тепловой и водный баланс озера [Слезин и др., 1971; Горшков и др., 1975]. Результаты последующих режимных гидрохимических наблюдений отражены в работах

[Гавриленко и др., 1993, 2003]. Динамика уровня воды с 1946 по 2012 гг., изученная геодезическими методами, прослежена в работе [Свирид и др., 2013]. Данные геохимической и батиметрической съемок, полученные в ходе работ международной группы исследователей в 1992-1995 гг., опубликованы в работах [Takano, Fazlullin, 1994; Takano et al., 1995, 2000 и др.]. Химический (хлорид-ион) и массовый баланс озера за весь период наблюдения рассмотрены в работе [Taran et al., 2021], детальная геохимическая характеристика по состоянию на 2018-2021 гг. представлена в [Калачева и др., 2022б; Калачева, Волошина, 2022; Мельников, Калачева, 2023].

Как показано в диссертации ранее озером (См. Глава 1.2.1, озеро находится в кратере, абсолютные отметки верхней кромки которого составляют 1270-1400 м. Его стенки практически вертикально возвышаются на 100-150 м над Спуск к озеру возможен только в короткий период времени (июль-сентябрь) вдоль крутопадающего русла небольшого ручья. Это единственный водоток, за счет которого осуществляется видимый поверхностный сток в озеро. Большая часть русла ручья перекрыта многолетним снежником. Результаты батиметрических съемок озера, выполненных в 1970, 1986 и 1993 гг. [Горшков и др., 1975; Гавриленко и др., 1993; Takano et al., 1995], выявили, что дно озера имеет форму конуса с неровными краями и максимальную глубину от 120 до 140 м (Рисунок 4.11). Самая глубокая часть озера представляет собой активную воронку, сквозь которую поднимается газонасыщенный поток термальных вод, фиксируемый в периоды активизации на поверхности “грифоном” (водным бугром с расходящимися потоками воды), выделяющимся на фоне остальной части более темным пятном, края которого окаймляет ярко-желтая самородная сера [Двигало и др., 1988]. Разгрузка озера происходит преимущественно за счет скрытого стока и частично за счет испарения с поверхности воды.

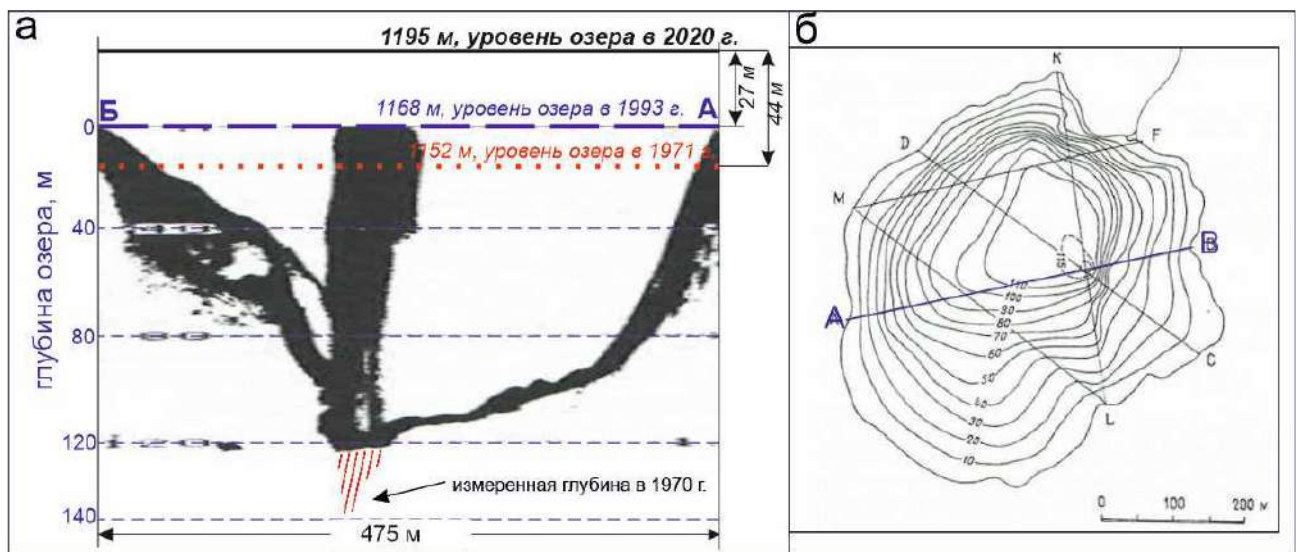


Рисунок 4.11. – Эхолотный профиль оз. Зеленое (а) и схематическая карта распределения глубин по [Takano et al., 1995] (б), с измерениями и дополнениями автора

За свое семидесятилетнее существование озеро неоднократно претерпевало изменения как в морфометрических характеристиках, так и в физико-химических показателях. Рассмотрим эволюцию ключевых параметров, определяющих состояние озера, включая: уровень воды, площадь водного зеркала, объем водной массы, цвет, температуру, pH, минерализацию и основной химический состав.

Эволюция гидрологических показателей. Уровень водной поверхности в кратерном озере является ключевым параметром в оценке объемов тепла и флюидной массы, поступающих в озеро из нижележащей гидротермальной системы [Pasternack, Varekamp, 1997].

Впервые динамика изменения уровня озера была зафиксирована по результатам фотограмметрической обработки аэрофотоснимков кратера Троицкого, выполненных в разные годы [Свирид и др., 2013]. Авторами было выявлено, что, несмотря на контрастные колебания в отдельные периоды, существует тенденция к постоянному повышению уровня водного зеркала, в среднем на 0.9 м/год. Используя данные аэрофотосъемки, выполненной в октябре 2020 г. и сентябре 2021 г., был продолжен ряд наблюдений и определен современный уровень озера [Калачева и др., 2022б]. По состоянию на октябрь 2020 г., абсолютная высота береговой линии составила 1 195.2 м (см. Рисунок 4.11). Следовательно, уровень водного зеркала с 1971 г. поднялся на 43 м, при этом наиболее резкий подъем (+9.8 м) произошел за два года (с 17.07.2018 г. по 13.10.2020 г.).

Используя материалы аэрофотосъемок кратера вулкана, проведенных в период с 1950 по 2020 гг., и данные батиметрии 1993 г., а также основываясь на том факте, что морфология подводной части кратера существенно не менялась, были рассчитаны объемы водных масс озера на весь период (Рисунок 4.12а) [Taran et al., 2021].

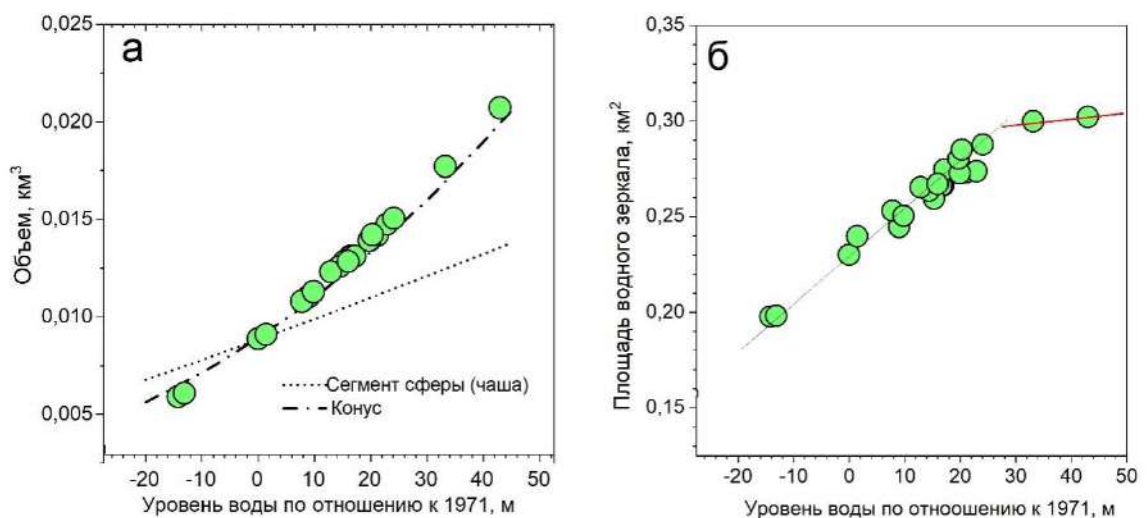


Рисунок 4.12. – Корреляционные зависимости между морфологическими параметрами озера: между уровнем и объемом озера (а), также показаны линии для двух геометрических фигур – сегмент сферы («чаша») и конус; между уровнем озера и оценкой площади водного зеркала озера (б) [Taran et al., 2021]

Показано, что повышение уровня озера на 13 м в период с 1946 г. по 1971 г. привело к увеличению объема жидкости в полтора раза, с 0.0059 м³ до 0.0089 м³, а с 1971 г. по октябрь 2020 г. он возрос до 0.0207 м³, что является максимальным значением, зафиксированным за всю историю изучения вулкана. С увеличением объема водных масс напрямую связано и изменение уровня озера. Линейная зависимость между площадью водного зеркала и уровнем, существовавшая при более низких значениях, выполаживается после того, как уровень воды превысил отметку в 1 180 м. Это связано с морфологическим строением кратера, уровень озера поднялся практически до вертикальных стенок кратера.

Гидрохимический баланс оз. Зеленое. В работе [Taran et al., 2021] на примере наиболее консервативного в данных условиях хлорид-иона рассмотрен гидрохимический баланс оз. Зеленое. Выбранный для расчетов хлорид-ион отсутствует в атмосферных осадках полуострова, не образует твердых минеральных отложений, при низких температурах отсутствует в водяном паре, поднимающемся с поверхности озера. Заметные количества HCl, испаряющиеся с поверхности ультракислых озер, присущи только горячим водоемам [Rouwet, Ohba, 2015 и ссылки в работе], однако оз. Зеленое даже в период наибольшей активности вулкана в начале 1970-х гг. имело температуру немного выше 40°C, концентрацию хлорида около 11 г/л и pH около 0.5. При таких параметрах количество HCl в испарениях из озера будет ниже 1 ммоль/л и не скажется существенно на балансе Cl⁻ в озере. Используя данные изменения во времени уровня озера (объема водной массы) и содержания хлорид-иона в воде озера оценено время водообмена (Рисунок 4.13).

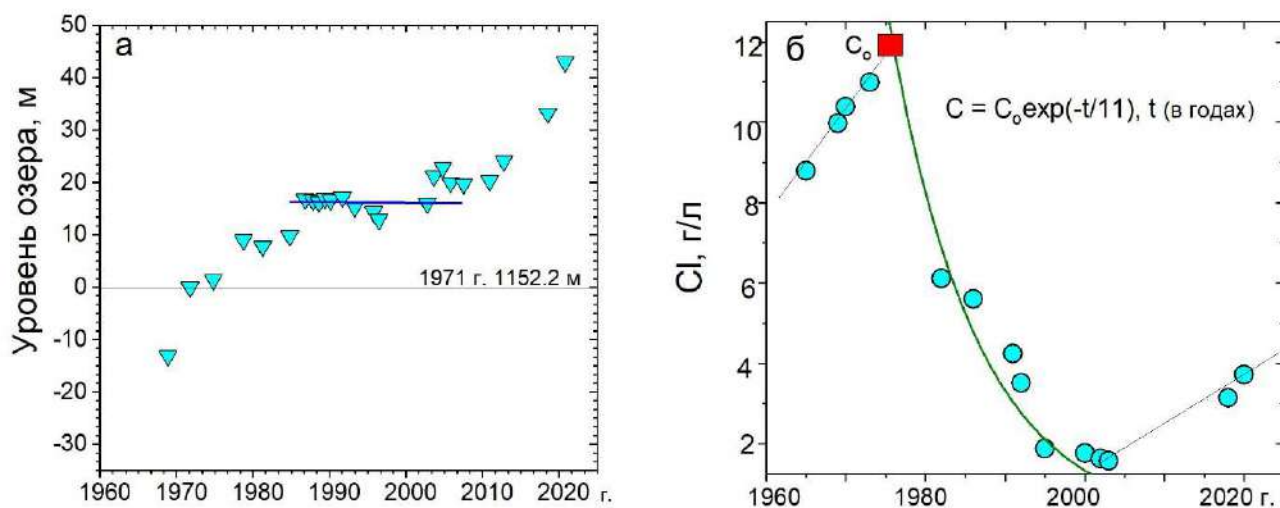


Рисунок 4.13. – Изменения во времени уровня озера (метров над уровнем моря) (а) и концентрации хлорид-иона за все время наблюдений (б). [Taran et al., 2021]

Все известные данные по химическому составу оз. Зеленое, включая концентрации хлорид-иона, представлены в Таблице В5. Примерно с начала 1980-х по 2010 гг. объем озера (рассчитанный по изменению уровня) условно можно считать постоянным, около

$(1.4 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ м}^3$. Содержание хлорид-иона в воде в этот период падало по экспоненте, а время водообмена для разбавления озера метеорной бесхлорной водой составляло около 14 лет. Скорость стока через дно в этот период составляло $10^6 \text{ м}^3/\text{год}$, что примерно эквивалентно 32 кг/с (32 ± 4 , с учетом разброса данных по объему и концентрации Cl^-), а модуль стока равнялся $1.6 \times 10^{-4} \text{ кг/м}^2/\text{с}$. Эта величина примерно в 2.5-3 раза меньше, чем прошлые оценки [Горшков и др., 1975], но близка к величине, определенной для оз. Югама в кратере вулкана Кусацу-Сиране (Япония) [Ohba et al., 1994].

При детальном изучении колебаний объема воды и концентрации Cl^- выявлено, что весь период наблюдения за вулканом с 1965 г. можно разделить на три этапа: 1) 1965 г.-1985 г. – увеличение объема воды и одновременный рост концентрации хлорид-иона; 2) 1987 г.-2008 г. – объем озера относительно постоянный, а концентрация хлора постепенно уменьшается с 11 г/л до 1.6 г/л; 3) 2009 г. до настоящего времени рост объема воды с одновременным ростом концентрации хлорид-иона с 1.6 до 3.4 г/л.

Таким образом, после активного периода, характеризовавшийся высокой температурой и растущей концентрацией хлорид-иона, выделяется достаточно протяженный период отсутствия притока в озеро хлор-содержащего магматического флюида. Вода озера разбавлялась метеорной водой и, возможно, гидротермальным флюидом, свободным от хлора. О вкладе гидротермального флюида, свидетельствует эхолотный профиль, сделанный в 1993 г. и показанный в работе [Takano et al., 1995], где виден след от газовой колонны, поднимающейся из активной воронки на дне озера (см. Рисунок 4.11). При этом концентрация Cl^- в озере составляла около 6 г/л, что существенно ниже, чем в 1970-е годы – 10-11 г/л [Горшков и др. 1975], т.е. озеро уже было в процессе разбавления.

Эволюция химического состава озера. Колебания содержаний основных компонентов (Рисунок 4.14) также происходили в соответствии с состоянием вулкана и выделенными периодами его активности.

Полученные распределения указывают на то, что с начала наблюдений, в ответ на снижение вулканической активности, в характеристиках озера снижаются минерализация и температура, увеличивается рН, уменьшается соотношение Cl/SO_4 . Новый период активизации вулкана, начавшийся во второй половине 2000-х гг., сказался не только на увеличении объема воды, но и на всех физико-химических параметрах воды. Наблюдается повышение концентраций отдельных макрокомпонентов и минерализации в целом и уменьшение рН. Практически в 3 раза, по сравнению с 2002-2003 гг., увеличились содержания Cl^- и SO_4^{2-} .

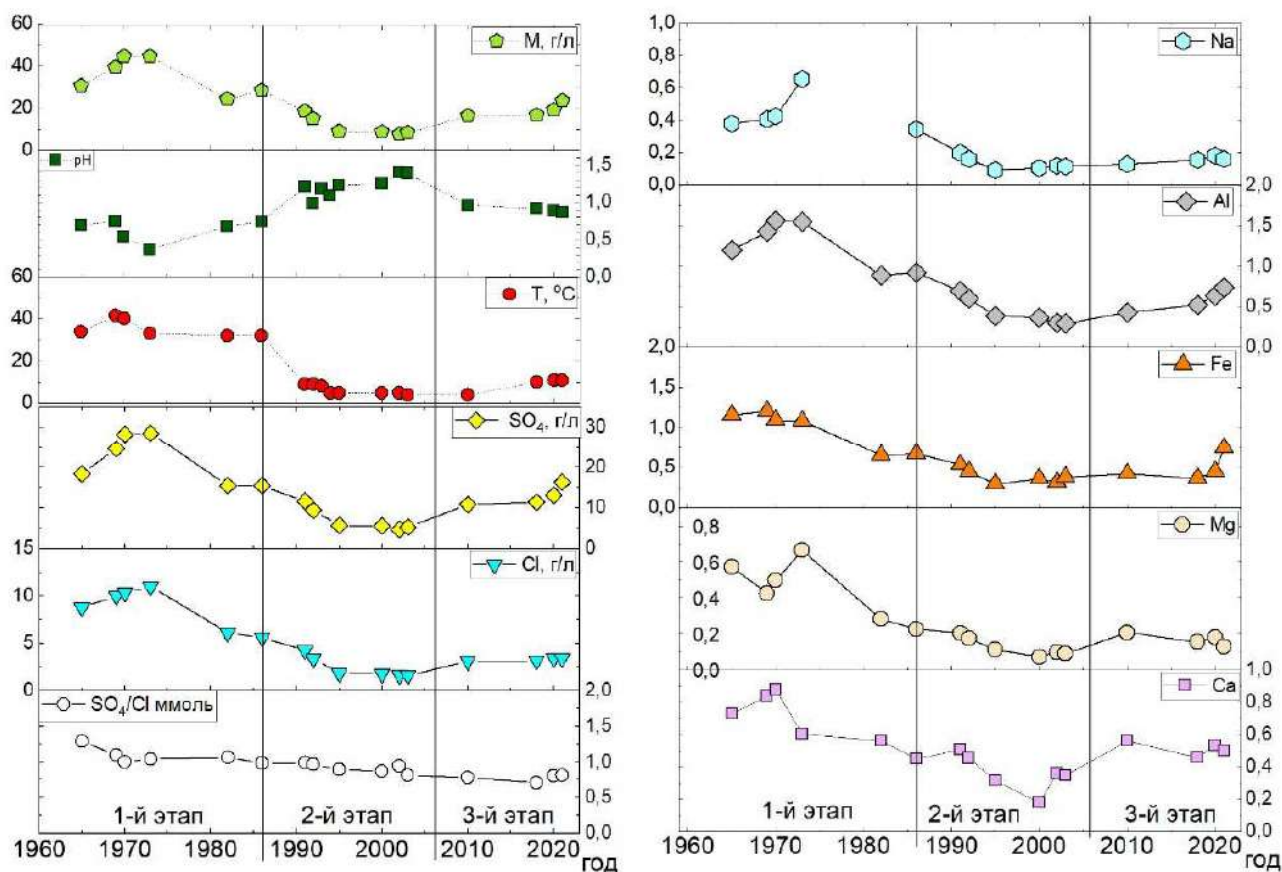


Рисунок 4.14. – Изменения концентраций макрокомпонентов в воде оз. Зеленое с 1960 г. по 2021 г. [Калачева и др., 2022б]

Распределение точек на диаграмме соотношений концентраций основных породообразующих элементов (Mg, Na, K, Ca, Fe, Al, Mn) в воде относительно средних их содержаний во вмещающих породах (Рисунок 4.15а) указывает на практически конгруэнтное (т.е. полное, изохимическое) растворение последних. В период максимальной активности вулкана (1969-1970 гг.) концентрации основных катионов максимальны и соответствуют растворению 30-40 грамм породы в 1 литре воды. В период отсутствия магматического питания и разбавления озера метеорной водой (1995, 2002 гг.) распределение точек соответствует растворению в одном литре воды только 7-8 г породы. Точки опробования 2018 и 2020 гг. ложатся вблизи линии 10 г/л, что в совокупности с ранее полученными данными [Taran et al., 2021] свидетельствует о наступлении новой стадии активности вулкана.

Наблюдаемое во всех представленных данных обеднение вод по сравнению с вмещающей породой в отношении Ti и Si типично для кратерных озер активных вулканов, также как и для ASC-вод Курильских островов (См. Глава 3.3). Как упоминалось выше, это может быть связано, в первую очередь, с низкой растворимостью соединений титана в кислых условиях и осаждением кремнистых соединений (аморфный кремнезем, кристобалит и т.д.) при охлаждении воды.

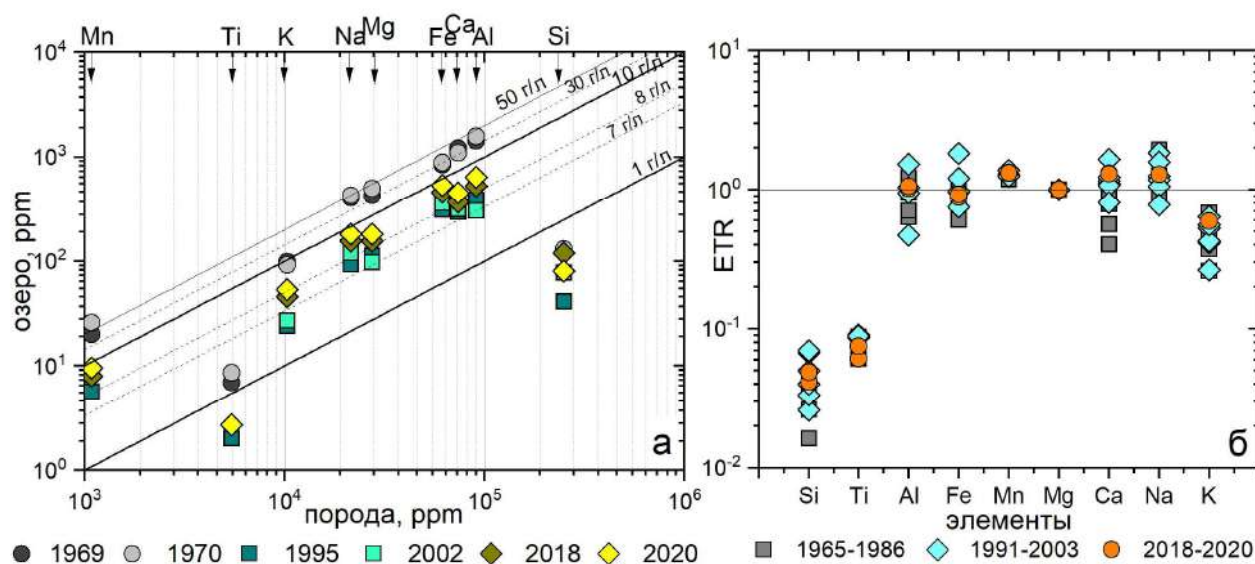


Рисунок 4.15. – Диаграмма соотношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» в единицах ppm = мг/л = мг/кг. Показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде – от 1 до 50 г/л (а); коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) в озерной воде (б)

Рассчитанные для всех существующих данных о химическом составе вод озера коэффициенты переноса элементов (ETR) [Pasternack, Varekamp, 1994] также указывают на практически конгруэнтное растворение пород (Рисунок 4.15б). В исследуемых водах ETR для большинства катионов (Al, Fe, Mn, Ca, Na, K) имеет значения, близкие к единице. Наблюдаемый небольшой разброс, возможно, вызван различиями в скорости выщелачивания или образования вторичных фаз. Для всего периода наблюдения, помимо рассмотренных выше Si и Ti, значения $ETR < 1$ характерны для калия, что может быть связано с осаждением K-содержащих минералов, преимущественно алуниита, в гидротермальной системе, ниже озера.

Изменение температуры воды во времени. При первом посещении озера [Влодавец и др., 1948] было отмечено, что температура воды у берега в разных точках доступной для обследования зоны отличалась почти на 40°C. У устья ручья она составляла всего 25°C, в местах выходов подводных газов достигала 60-70°C. В ходе детальных специализированных работ по изучению тепловой мощности вулкана, проводившихся в конце 1960-х – начале 1970-х гг. [Слезин и др., 1971; Горшков и др., 1975], было отмечено, что температура воды стабильна как по поверхности, так и по глубине. Максимальные значения до 41.8°C отмечались в 1969-1971 гг. Начиная с 1973 г. было зафиксировано снижение температуры (до 32°C), а к началу 1990-х гг. озеро остыло. Результаты промеров 1992 г. показали, что по всей глубине температура была стабильной и составляла 8.9°C [Tasano et al., 1995]. Зимой 1992 г., впервые за всю историю изучения, озеро замерзло. Как показали дальнейшие эпизодические измерения [Гавриленко и др., 2003], подобный температурный режим продолжался более 10 лет. Летом верхний слой

прогревался до 7-8°C, весной, после схода ледового покрова, его температура составляло 4°C. Опубликованные данные о физических наблюдениях и прямых опробованиях озера с 2004 г. по 2018 г. отсутствуют, но анализ спутниковых снимков показал, что в период с 2008 по 2015 гг. и на смене 2020-2021 гг. поверхность озера в холодный период года не покрывалась сплошным льдом [Калачева и др., 2022б], зимой 2021-2022 гг. озеро также не замерзло. Осенью 2020 г. и 2021 г. температура воды составляла 11°C, а в августе 2023 г. измеренная нами температура достигла 26°C.

Изменение цвета во времени. Как и для большинства ультракислых озер, расположенных в кратерах активных вулканов, для озера в кратере Троицкого характерна смена цветовой палитры в различные периоды. Оценить этапы изменений в период с 1946 по 1999 гг. мы можем только по существующим фотографиям и кратким описаниям в публикациях. Первое и единственное детальное описание цвета воды в озере, охарактеризованное в зеленых тонах, можно найти в работе В.И. Влодавца с соавторами [Влодавец, 1948].

Цвет озерной воды в период исследований 1960-х – 1970-х гг. неизвестен. С 1984-1986 гг. озеро характеризовалось серо-голубыми или бирюзовыми тонами, но по-прежнему отмечалась его непрозрачность (молочность). В 1986 г. [Двигало и др., 1988] большая часть озера имела темно-бирюзовый цвет. Желтовато-охристой окраской с ярко-желтой каймой коллоидной серы выделилось расположение подводного грифона, через который происходило поступление вулканического флюида.

Начиная с 1999 г., изменение цветовой палитры озера удалось проследить на основании анализа спутниковых снимков снимкам Landsat (NASA, USGS) [Калачева и др., 2022б; Мельников, Калачева, 2023] по методике, подробно изложенной в работах, посвященных кратерным озерам вулканов Келимуту и Сирунг (Индонезия) [Murphy et al., 2018; Caudron et al., 2018] (Рисунок 4.16).

Было показано, что по состоянию на 1999–2007 гг. цвет озера был стабилен, на снимках наблюдаются высокие значения «saturation», что соответствует "чистоте" цвета. Физически цвет представлен голубоватым или бирюзовым оттенком. Цветовая палитра в этот период подвержена была сезонным колебаниям, связанным с изменением объемов поступающих атмосферных вод в течение теплого периода года. В начале лета (после таяния льда), «saturation» имеет более высокие значения, а ближе к осени – более низкие. В июле 2008 г. наблюдалась резкая смена цвета озера с бирюзового на серый. Серый цвет озера отмечался вплоть до 2015 г., затем вернулся к прежнему молочно-голубоватому оттенку, который сохраняется до настоящего времени. Таким образом, в отсутствии данных по химическому составу воды озера, было уточнено время наступления третьего этапа в состоянии вулкана Малый Семейчик.

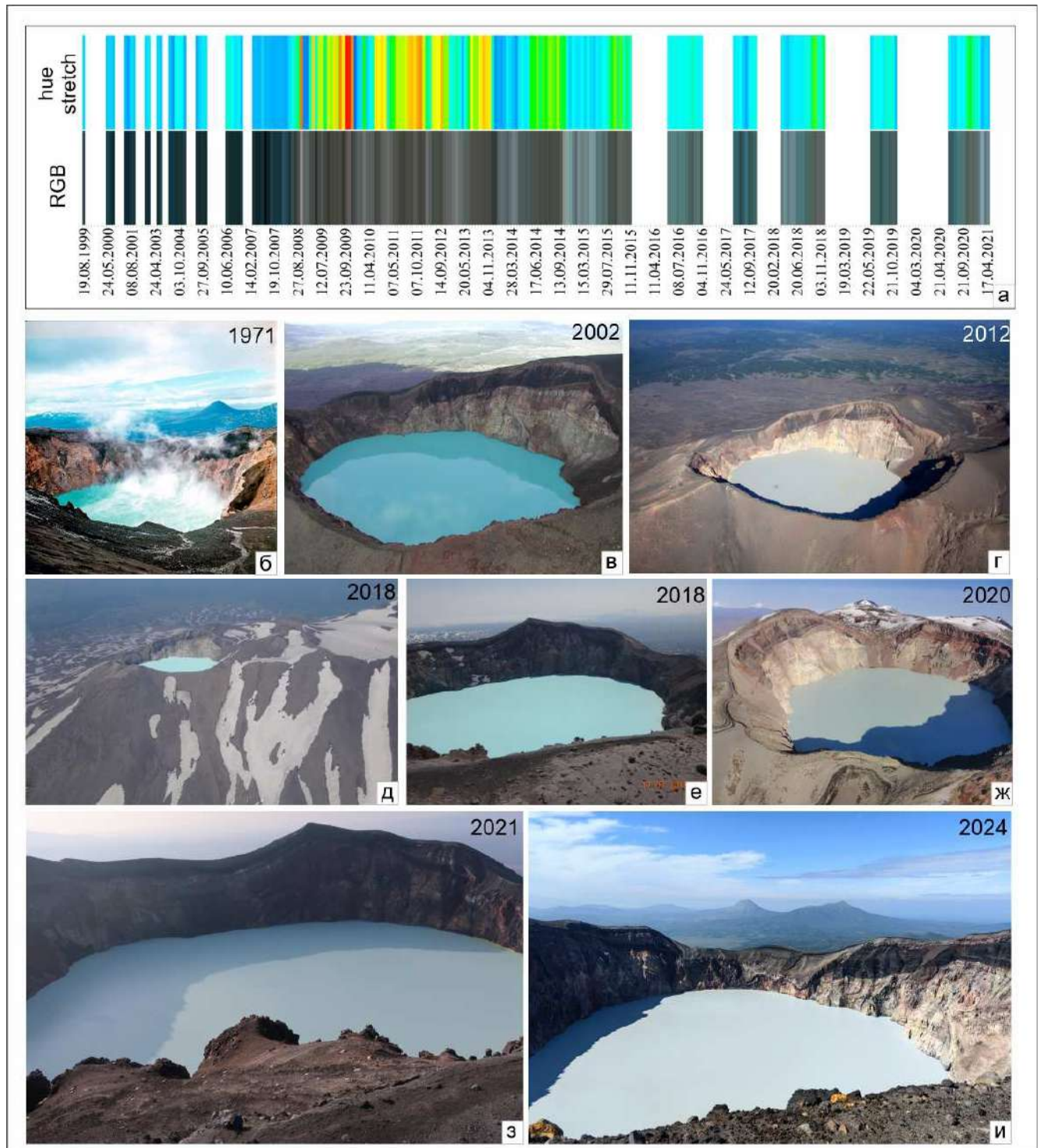


Рисунок 4.16. – Изменение цветовой палитры поверхности озера с 1999 по 2021 гг. (а) [Калачева и др., 2022б] Сверху - цвет озера в цветовой модели HSV (Hue, Saturation, Value). Пропуски в данных (белые области) соответствуют периодам, когда озеро было покрыто льдом. Снизу - цветровая палитра (цветовое пространство RGB) озера в видимом диапазоне по спутниковым данным Landsat. Фотографии состояния озера в разные года (б-и). Авторы фото: Н. Смелов (б), В. Дрознин (в), А. Белоусов (г)

4.3. Выводы по Главе 4

ASC-воды, разгружающиеся на склонах действующих вулканов и в кратерных ультракислых озерах, отражают состояние активности вулкана-хозяина. Согласно имеющимся данным, в ряде случаев индикаторами активности может служить отношение SO_4/Cl .

При рассмотрении потенциальной возможности отслеживания состояния активности вулкана посредством мониторинга ASC-вод, определяющей характеристикой является время водообмена в гидротермальной системе вулкана. В системах с кратерными озерами, отклик может происходить очень быстро, и проявляться не только в изменении химического состава, но и в гидрологии и физико-химических показателях. Так например, увеличение концентраций сульфат- и хлорид-ионов, зафиксированное наряду с другими факторами в кратерном озере вулкана Малый Семячик, свидетельствовало о наступлении нового периода его активизации после длительного периода покоя, выраженного в увеличении поступления магматических летучих (в первую очередь HCl и SO_2) в гидротермальную систему вулкана. Косвенным проявлением изменившихся условий стала и резкая смена цвета озера на свинцово серый в 2008 г., что, вероятно, было связано с повышением содержания сероводорода в поступающем флюиде и формировании в воде сульфидных соединений, характерных для гидротермальных озер и придающих им соответствующий цвет.

Если изменения в составе быстрого, вертикально восходящего вулканического газа можно зарегистрировать до наступления результирующего события, то медленно движущемуся гидротермальному раствору требуется гораздо больше времени, прежде чем он появится на поверхности, и потенциальные изменения в его составе, связанные с вулканическими волнениями, могут быть зарегистрированы существенно позднее, что и наблюдается в большинстве источников. Время задержки отклика варьирует от первых лет (например, источники вулкана Кусацу-Сиране) до нескольких десятков лет (источник Обуки вулкана Акита-Якеяма). Одним из исключений являются ультракислые термальные источники, разгружающиеся на северо-западном склоне вулкана Эбеко.

В привершинной части вулкана Эбеко, расположенного в северной части о. Парамушир, помимо фумарол, можно выделить три основных типа термопроявлений: источники, водно-грязевые котлы, озера. Химический состав оз. Горячее за период наблюдения с 1951 по 2021 гг. неоднократно менялся. Эти вариации преимущественно связаны с изменением интенсивности (до полного угасания) гидротермальной деятельности в Среднем кратере. Фреатические извержения вулкана 1970-х – 2000-х гг. не отражались на химическом составе воды озера. Текущее фреато-магматическое извержение, возможно, спровоцировало возобновление потока гидротермального (магматического?) флюида в озеро, следствием чего стало увеличение

концентраций Cl^- в воде. Котлы Северо-Восточного поля наиболее чувствительны к событиям, происходящим на вулкане. Все периоды активизации отражаются в изменении концентраций SO_4 и Cl^- и их соотношений. Однако, периодически даже самые крупные котлы превращаются в парогазовые струи, что затрудняет проведение регулярного геохимического мониторинга.

Только термальные источники, расположенные на северо-западном склоне вулкана (Верхне-Юрьевские источники), являются потенциальными претендентами для проведения регулярного геохимического мониторинга изменений состояния вулкана Эбеко. Выявлено, что перед началом извержения вулкана Эбеко 2016 г. возросли концентрации анионов, увеличилось отношение SO_4/Cl и утяжелился изотопный состав воды Верхне-Юрьевских источников. Это означает, что ASC-воды могут давать «сигналы», предвещающие некое событие (фреатическое или фреато-магматическое извержение, разогрев системы за счет увеличения дегазации очага) в том случае, если время между началом подготовки этого события и самим событием больше, чем время водообмена в постройке вулкана. В противном случае, изменение поведения источников будет наблюдаться или в ходе, или после события.

Изменения химического состава оз. Горячее преимущественно связаны с изменением интенсивности (до полного угасания) гидротермальной деятельности в Среднем кратере. Текущее фреато-магматическое извержение, возможно, спровоцировало возобновление потока глубинного флюида в озеро, следствием чего стало увеличение концентраций Cl^- в воде. Котлы Северо-Восточного поля наиболее чувствительны к событиям, происходящим на вулкане. Все периоды активизации фиксируются в изменении концентраций SO_4 и Cl^- и их соотношений после начала активизации. Однако, периодически даже самые крупные котлы превращаются в парогазовые струи, что затрудняет проведение регулярного геохимического мониторинга.

ГЛАВА 5. РОЛЬ УЛЬТРАКИСЛЫХ ВУЛКАНО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ В ПЕРЕНОСЕ ЛЕТУЧИХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Вынос летучих элементов вулканами островных дуг – ключевой параметр для оценки их баланса в зонах субдукции – традиционно оценивается с использованием данных дистанционных измерений (наземных или спутниковых) потока SO_2 фумаролами активных вулканов. Однако, активные вулканы Курильских островов характеризуются также интенсивной гидротермальной деятельностью, связанной с дегазирующими близповерхностными магматическими телами. Принимая во внимание, что анионный состав ультракислых термальных вод формируется за счет растворения вулканических газов в подземных водах, гидротермальный вынос Cl и S может играть определенную роль в балансе летучих вулканических дуг.

Вместе с тем, химическая эрозия вулканических пород в областях недавнего и современного вулканизма является одним из наиболее интенсивных типов силикатного выветривания. Гидротермальные процессы в постройках активных вулканов увеличивают скорость взаимодействия воды и горных пород. Связанный с этим вынос растворенных веществ (катионов + SiO_2) поверхностными потоками влияет не только на стабильность вулканических построек, но и на химический состав омывающих острова морей и океанов.

В главе представлены данные измерений выноса хлора и серы ультракислыми $\text{SO}_4\text{-Cl}(\text{Cl-SO}_4)$ -водами вулкано-гидротермальных систем Курильских островов. Используя средние отношения $\text{H}_2\text{O/Cl}$, S/C , и S/Cl , определенные для вулканических газов Курило-Камчатского региона, оценены также гидротермальные выносы H_2O , CO_2 и SO_2 . Приводится сравнительный анализ как с прямым фумарольным выносом постоянно дегазирующих вулканов Курильских островов, так и с известными оценками для вулкано-гидротермальных систем мира.

На основе результатов гидрохимического опробования и гидрометрических измерений, выполненных в устьях рек, по выносу породообразующих элементов и SiO_2 дана оценка химической эрозии о. Парамушир и о. Шиадокотан.

Защищаемое положение (четвертое): Ежедневно реками, дренирующими очаги разгрузки ультракислых вулкано-гидротермальных систем Курильских островов, выносятся в Тихий океан и Охотское море 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.

5.1. Гидротермальный вынос магматических летучих термальными водами Курильских островов

Большинство действующих вулканов находятся в состоянии непрерывной пассивной дегазации, выделяя значительные количества CO_2 , SO_2 , HCl и HF непосредственно в атмосферу (например, [Symonds et al., 1994, 2001]). Эмиссия летучих из активных вулканов является основным процессом дегазации Земли, а баланс массы летучих веществ между мантией и земной поверхностью определяет стабильность современной атмосферы и океана. Летучие участвуют в генерации островодужных магм и соответствующего вулканизма, а их рециркуляция, происходящая в зонах субдукции, влияет на глобальный геохимический баланс элементов.

Основными источниками летучих, поступающих с погружающейся под континентальную океанической плитой и освобождающихся из нее на глубине в мантийном клине, являются океанические осадки (SED – Sediments) и измененная океаническая кора (AOC – Altered Oceanic Crust) [Plank, Langmuir, 1998; Hilton et al., 2002; Wallace, 2005]. Океаническая литосфера содержит значительные количества летучих веществ (H_2O , CO_2 , сера и галогены) как изначально, так и в результате вторичных гидротермальных процессов с участием морской воды [Giggenbach, 1992; Schmidt, Poli, 1998; Zheng, Zhao 2017; Zheng, 2019 и др.]. В зависимости от глубины и литологии вмещающей среды, H_2O в субдуцирующей плите, в основном, находится в амфиболе, лавсоните, биотите, хлорите и др. [Ulmer, Trommsdorf, 1995; Kerrick, Connolly, 2001]. CO_2 связан с кальцитом, доломитом и магнезитом [Kerrick, Connolly, 2001]. Сера содержится в серпентините [Alt et al., 2013] или сульфидных минералах [Jego, Dasgupta, 2013], но также в значительных количествах может присутствовать в морских осадках (SED) и измененных базальтах (AOC). Фтор обычно находится в гидратированных минеральных фазах (например, амфибол, [Straub, Layne, 2003]).

Поток летучих из зон субдукции обычно рассчитывают по данным дистанционных измерений (наземных или воздушных) выноса SO_2 из постоянно дегазирующих или извергающихся вулканов, используя отношения SO_2/X , где X – другие летучие компоненты (H_2O , CO_2 , HCl , N_2 , ...) [Henley, Hughes, 2016; Burton et al., 2013, Aiuppa et al., 2017]. Эти отношения можно получить путем прямого опробования фумарольных газов или используя систему МультиГаз (MultiGas) [Hilton et al., 2002; Shinohara, 2005; Carn et al., 2017; Taran et al., 2018]. Измерения вулканического потока CO_2 выполняются с помощью метода дистанционной инфракрасной спектроскопии (FTIR) (например: [Burton et al., 2013]). Кроме того, на склонах и в кратерах измеряют поток почвенного CO_2 , который в результате диффузной вулканической дегазации может достигать высоких значений [Котенко и др., 2022; Калачева и др., 2023; Chiodini et al., 1998, 2014; Jácome Paz et al., 2016; Inguaggiato et al., 2017]. Спутниковые измерения

фиксируют высокие потоки SO_2 во время эксплозивных извержений или в периоды пассивной дегазации (например: [Carn et al., 2017 и ссылки в ней]). В дополнение к этим выходам в атмосферу, адсорбированные кислоты на мелкозернистом пепле от эксплозивных извержений могут составлять значительную долю общего баланса серы индивидуального извержения [Rose, 1977; Varekamp, Thomas, 1998].

По данным [Varekamp, Thomas, 1998], примерно 12 % мировых вулканических систем характеризуются наличием кратерных озер или неглубоких гидротермальных систем, поглощающих значительную часть потока вулканического газа и создающих ультракислые термальные воды сульфатно-хлоридного (хлоридно-сульфатного) состава (ASC-воды). Обзор наиболее изученных из них представлен в **Главе 1** диссертации. В работах [Taran, 2009; Shinohara, 2013] показано, что значительная часть магматических летучих может поступать в атмосферу и гидросферу не только путем прямой дегазации вулканов, но и через гидротермальные системы. Эти авторы продемонстрировали, что гидротермальный вынос магматического хлора (в ионной форме) сопоставим с оцененным потоком HCl через фумаролы вулканов и, следовательно, этот вынос необходимо учитывать при расчете баланса летучих в зонах субдукции. Однако, при оценке гидротермальных потоков Курильских островов, Ю.А. Таран [Taran, 2009] использовал данные 1960-1970 гг., полученные на основе визуальных наблюдений за расходами термальных ручьев/рек. Большая часть этих данных была ориентировочная.

Информация о гидротермальном стоке магматических летучих (Cl и S), рассчитанном для отдельных вулкано-гидротермальных систем Курильских островов на основе полученных гидрологических и гидрохимических данных по рекам, дренирующим очаги разгрузки термальных вод, представлена и обсуждается в работах диссертанта [Калачева, Котенко, 2013; Калачева и др., 2017, 2018, 2021, 2022; Kalacheva et al., 2015, 2016, 2017 и др.]. В обобщающей статье [Taran, Kalacheva, 2019] приведены первые данные измеренных гидротермальных потоков хлора и серы для Курильских островов в целом, выполнено сравнение с фумарольным выносом. Эти данные легли в основу написания раздела 5.1.

5.1.1. Химический состав речных вод Курильских островов

В ходе экспедиционных работ разных лет были проведены гидрологические работы и опробование на 120-ти реках на 7 островах (Парамушир, Онекотан, Шиащкотан, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир). Опробованием охвачены также озера и выходы грунтовых вод в долинах отдельных рек и в береговых обрывах островов. Дождевые воды собраны на островах Парамушир, Шиащкотан, Итуруп и Кунашир. Полный объем полученных данных по

поверхностным водам занесен в геоинформационную систему «Термоминеральные воды Курильских островов» (см. Глава 2).

По условиям дренирования, преобладающим вмещающим породам, наличию термальных разгрузок в долине, с учетом химического состава, воды рек Курильских островов делятся на три группы (Рисунок 5.1).

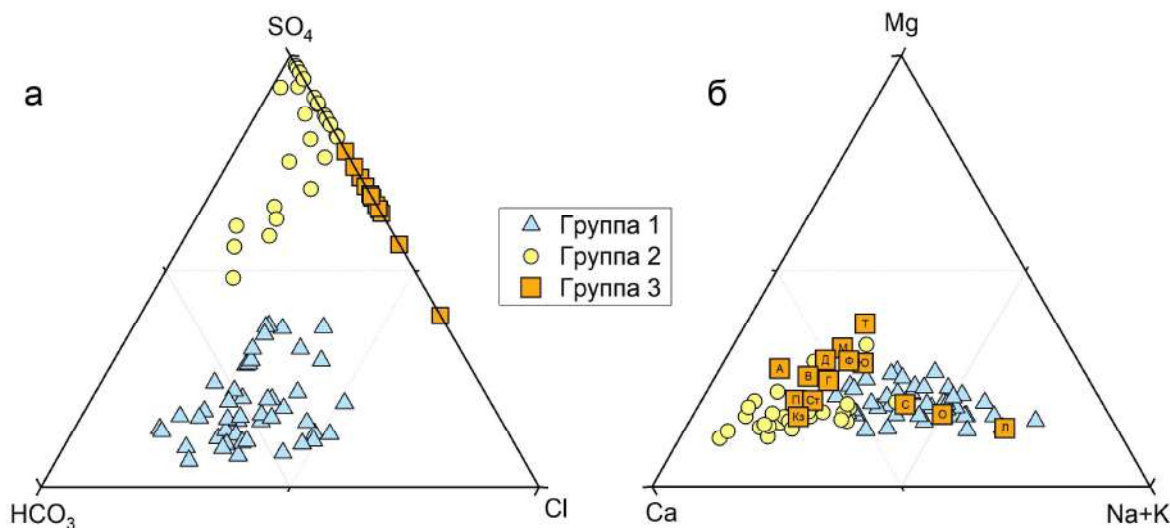


Рисунок 5.1. – Химический состав вод рек Курильских островов (содержание анионов (а) и катионов (б) в мг-экв %). Буквенные обозначения рек Группы 3 представлены в тексте

Группа 1. Реки, стекающие с неизмененных склонов вулканических хребтов и массивов.

Реки, стекающие с разновозрастных, в разной степени разрушенных построек древних вулканов, наиболее распространены на Курильских островах. Все эти реки пресные, с минерализацией до 100 мг/л, характеризуются достаточно однородным pH от 6 до 7. Некоторые воды более кислые с pH 5.5-6.0 или более щелочные с pH 7-8. Концентрация SiO_2 находится в диапазоне от 10 до 60 мг/л. В водах этих рек HCO_3^- (18-28 мг/л) является доминирующей анионной формой. Концентрации хлорид-ионов низкие, не превышают 10 мг/л (Рисунок 5.2а).

Группа 2. Реки, дренирующие обширные зоны гидротермальных изменений. Реки данной группы характеризуются пониженными значениями pH (4-5) и повышенной (до 0.5 г/л) минерализацией. Основным анионом в этих реках выступает сульфат-ион, поскольку в водном питании этих рек активное участие принимают выходы подземных кислых (pH ~ 4-4.5) сульфатных вод, разгружающихся из-под лавовых потоков в верхнем и среднем течении водотоков. Концентрации хлорид-ионов, как и в водах Группы 1, низкие, находятся в диапазоне 5-15 мг/л (Рисунок 5.2а). Наиболее ярко реки с подобным составом воды представлены на восточном склоне хребта Вернадского (о. Парамушир), встречаются на о. Шиадоктан, о. Кетой и других островах.

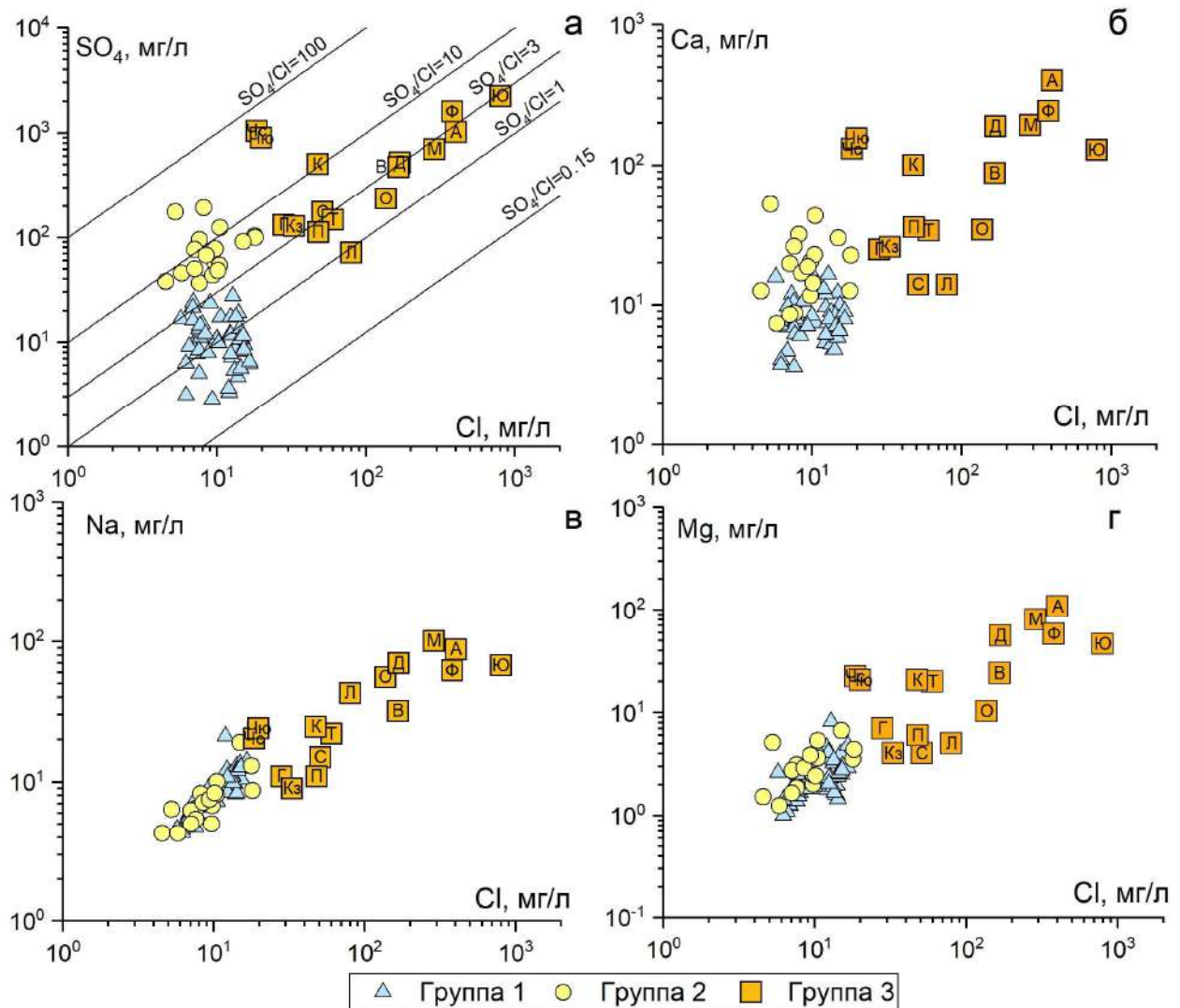


Рисунок 5.2. – Отношение Cl/SO₄ (а) и взаимосвязь хлорид-ионов с основными катионами в составе рек Курильских островов (б-г)

Группа 3. Реки, дренирующие современные сольфатарные поля и ультракислые термальные источники активных вулканов. Воды рек этой группы имеют низкий pH (<4) и самую высокую (для поверхностных вод региона) минерализацию. В этой группе выявлены максимальные концентрации сульфат- и хлорид-ионов при среднем отношении SO₄/Cl=3 (Рисунок 5.2а). Сюда попадают водотоки о. Парамушир – р. Юрьева (Ю), р. Горшкова (Г), р. Кузьминка (Кз) и р. Птичь (П) (влк. Эбеко), о. Шиашкотан – руч. Агломератовый (А) (влк. Синарка), руч. Кратерный (К) (влк. Кунтоминтар); о. Уруп - р. Дарья (Д) и р. Марья (М) (влк. Берга), о. Итуруп – р. Серная (С) (влк. Баранского), р. Филюшина (Ф) (влк. Берутарубе), о. Кунашир – р. Лесная (Л) (влк. Менделеева) и р. Озерная (О) (влк. Головнина). Также в эту группу входят р. Трудная (Т) и р. Стрела (Ст), относящиеся к вулкану Карпинского (о. Парамушир), руч. Водопадный (В) (влк. Пик Палласа, о. Кетой); р. Южный Чирип (Чю) и р. Северный Чирип (Чс) (влк. Богдан Хмельницкий, Чирип). За счет влияния большого объема

кислых термальных вулканических вод, разгружающихся в долинах этих рек, преобладающим анионом водотоков данной группы является сульфат-ион, наблюдаются высокое содержание хлорид-иона, постоянно присутствует фтор. Катионный состав их достаточно разнообразен, как и в ультракислых термальных источниках макрокомпонентами являются не только ионы кальция, натрия, магния и калия, но и алюминия и железа.

В реках всех групп наблюдается прямая зависимость содержания Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} в катионном составе от концентрации хлорид-ионов (см. Рисунок 5.2б-г), расхода воды от площади водосбора (Рисунок 5.3а), и отсутствие связи между расходом и минерализацией (Рисунок 5.3б).

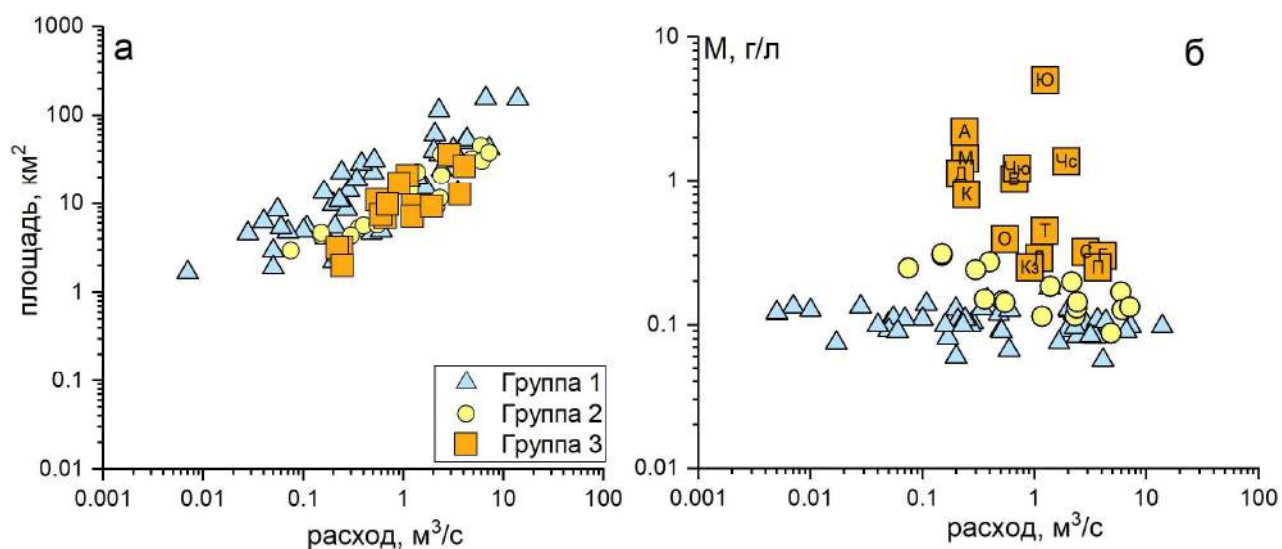


Рисунок 5.3. – Взаимосвязь расхода воды в устье рек с площадью водосбора (а) и минерализацией (б)

При смешении вод рек Группы 3 с морской водой формируются протяженные шлейфы за счет выпавших во взвесь минеральных соединений (преимущественно окислы железа и алюминия). Как показано в работе [Зеленов, 1972], преобладание выделяющегося во взвесь железа над алюминием обуславливает густую желтую окраску шлейфа, которая занимает обширную площадь в приустьевых частях рек. Водотоки, выносящие преимущественно растворенный алюминий придают морской воде красивый голубоватый опалесцирующий цвет. Наиболее крупный шлейф можно наблюдать у устья р. Юрьева (Рисунок 5.4), во время штиля площадь обесцвеченной морской воды занимает несколько квадратных километров.

Шлейфы, сформированные водами руч. Агломератовый и руч. Кратерный (о. Шиашкотан) в Охотском море не столь обширные, как у р. Юрьева, но также заметны, как невооруженным взглядом (Рисунок 5.5), так и на спутниковых снимках.

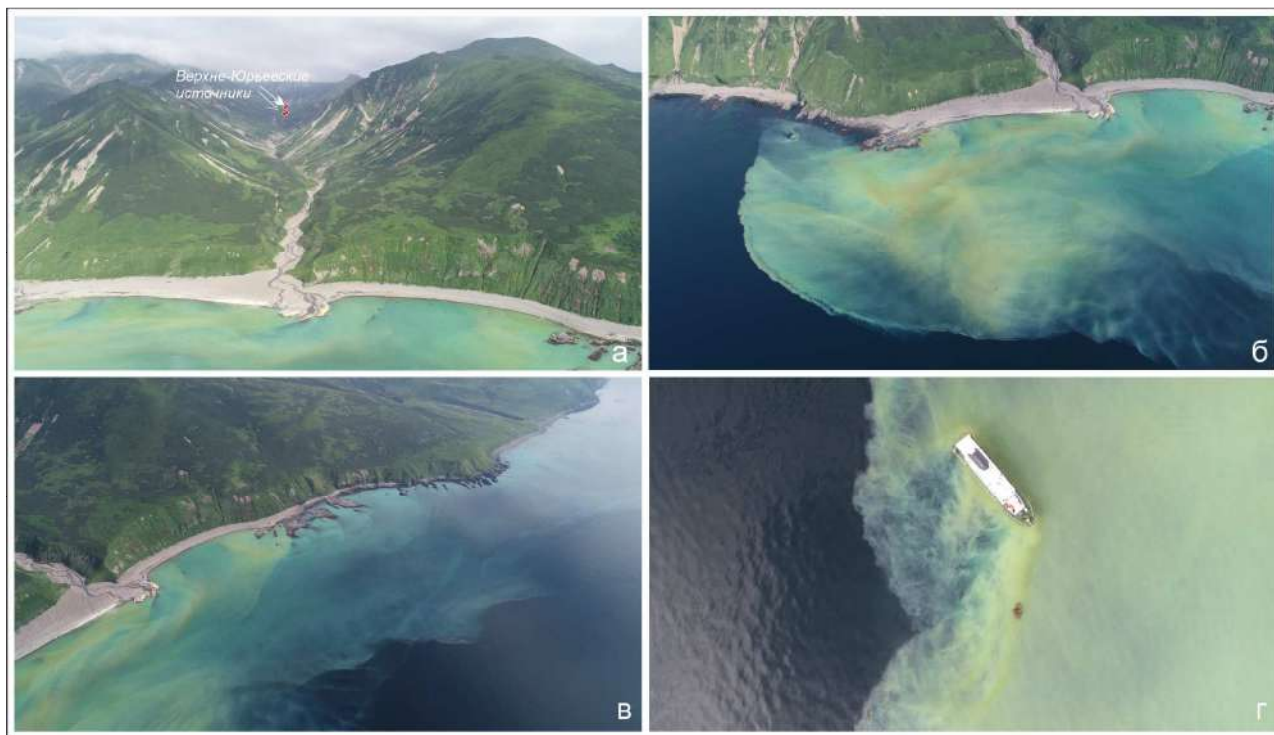


Рисунок 5.4. – Долина р. Юрьева с местоположением Верхне-Юрьевских источников (а); распространение шлейфа в Охотском море (б, в); след от катера, попавшего в шлейф (г).
Автор фото (с дрона) – Д. Мельников (25.07.2020 г.)

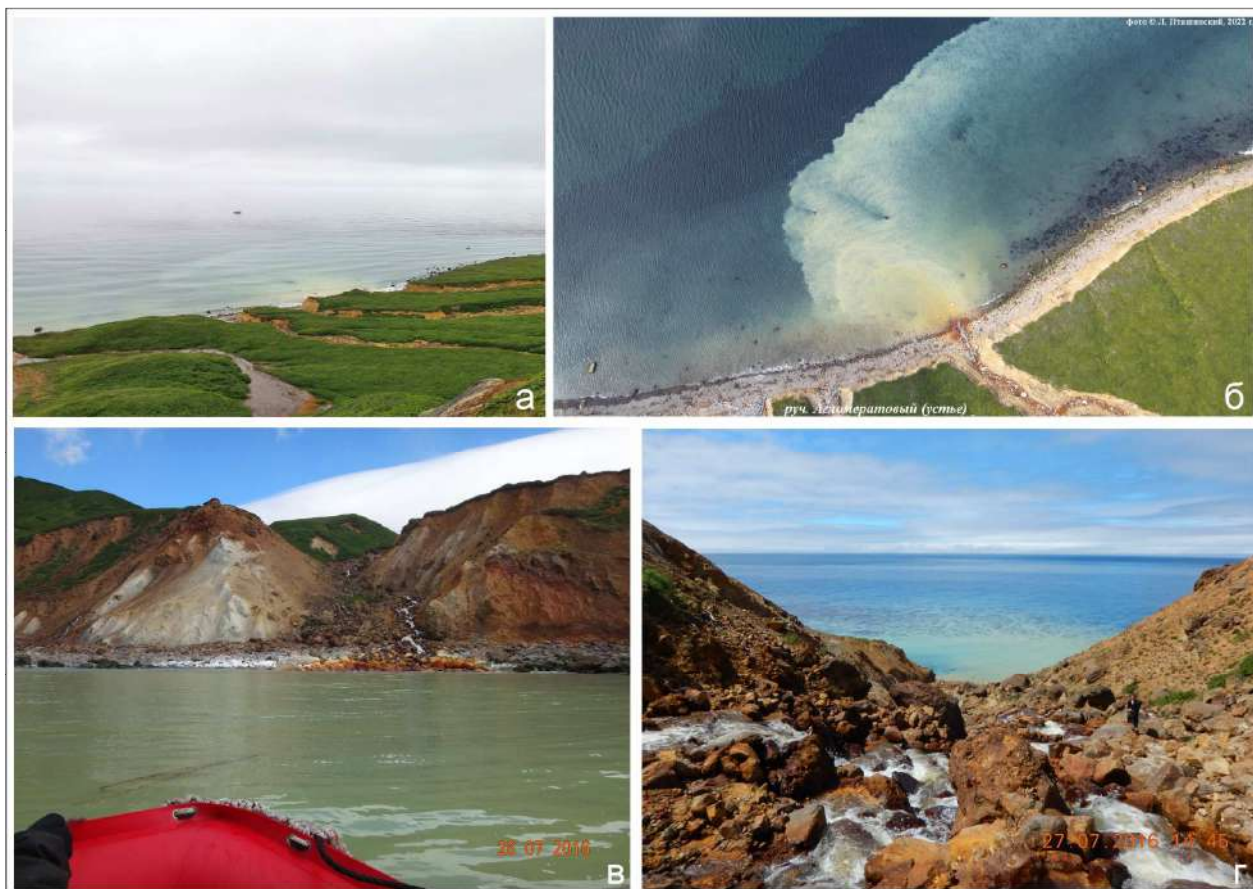


Рисунок 5.5. – Зона смешения речных и морских вод: руч. Кратерный (а, в, г); руч. Агломератовый (б)

Еще одним ярким примером служит р. Северный Чирип, дренирующая южный сектор вулкана Чирип, расположенного на западном побережье центральной части о. Итуруп. Состав речной воды преимущественно сульфатный с большим содержанием железа, осаждение которого происходит уже в нижнем течении после впадения в основной водоток пресных притоков. Рыжая взвесь наблюдается и в море вблизи впадения р. Северный Чирип в Курильский залив Охотского моря (Рисунок 5.6).



Рисунок 5.6. – Русло р. Северный Чирип (в нижнем течении) (а) и зона смешения речных и морских вод (б-в)

5.1.2. Вынос Cl и S (гидротермальный и общий) с речным стоком о. Парамушир

Наибольшее количество гидрохимической информации собрано на о. Парамушир. В ходе полевых работ разных лет было опробовано более 60 рек и ручьев, данные по 27 наиболее крупным водотокам представлены на Рисунке 5.7 и в Таблице Г1 (см. Приложение Г).

Общая характеристика рек острова. Реки острова впадают в Охотское море и Тихий океан. Основными водоразделами служат вулканические хребты, определяющие ориентировку долин рек в широтном направлении (Рисунок 5.7). На острове расположены пять активных вулканов: Эбеко, Чикурачки, пик Фусса, Татарина и Карпинского [Горшков, 1967]. Вулканы Чикурачки и Пик Фусса – молодые стратоконусы с частыми эксплозивными вершинными извержениями и отсутствием явных признаков вулкано-гидротермальных систем. Вулканы Эбеко, Татарина и Карпинского представляют собой комплексные вулканические структуры с фумарольными полями на вершинах и разнообразными термопроявлениями на склонах. Вулкано-гидротермальная система Эбеко детально охарактеризована в предыдущих главах. Постройка вулкана Карпинского, занимающего центральное положение в одноименном хребте (южная часть острова), представляет собой открытую на запад кальдеру, у восточной кромки которой, вблизи вершины, расположены эруптивные центры. Вулкан Татарина – крупный массив неправильной формы с несколькими кратерами. С деятельностью обоих вулканов связано наличие крупных сольфатарных полей, присутствуют выходы термальных вод, краткое описание

которых приводится в работе [Воронова, Сидоров, 1966]. По химическому составу источники кислые до ультракислых ($\text{pH} = 2.5\text{--}3.7$), преимущественно сульфатного состава (SO_4 до 1.5 г/л); содержание хлорид-ионов не превышает 150 мг/л. Общая минерализация – до 2.4 г/л.

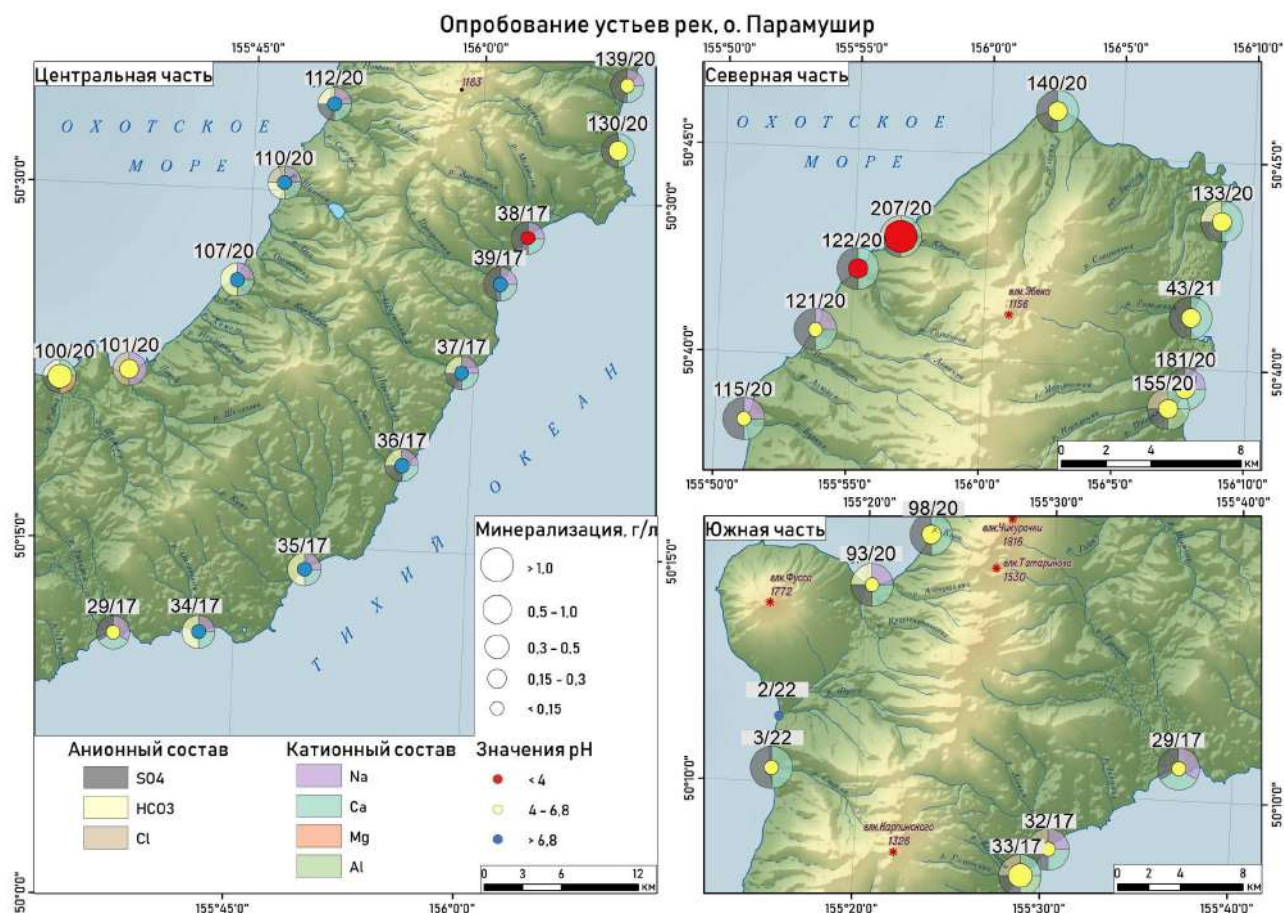


Рисунок 5.7. – Схема опробования и химический состав наиболее крупных рек о. Парамушир. Шифры проб совпадают с данными Таблицы Г1

По основным физико-химическим показателям, включая кислотно-щелочные свойства, преобладающий ионный состав и общую минерализацию (Таблица Г1), воды рек острова делятся на три группы [Калачева, 2004, Калачева и др., 2018, Kalacheva et al., 2019] (Рисунок 5.8):

1) Пресные ($M < 100$ мг/л) близнейтальные (pH от 6.5 до 7.5) гидрокарбонатные натриевые (кальциевые). В эту группу входят реки, дренирующие центральную (невулканическую) часть острова и неизмененные склоны вулканических хребтов.

2) Кислые до слабокислых, с минерализацией до 300 мг/л, сульфатные воды рек, дренирующих гидротермально-измененные склоны вулканических построек или современные сольфатарные поля. В верховьях большинства этих рек расположены выходы термальных или холодных кислых минерализованных вод преимущественно сульфатного состава, вносящих значительный вклад в формирование химического состава рек.

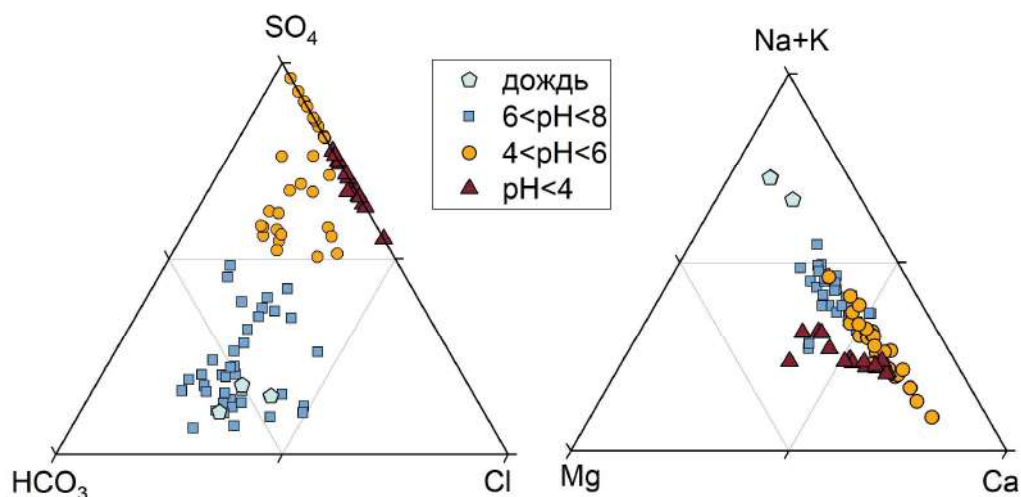


Рисунок 5.8. – Диаграммы химического состава речных вод о. Парамушир

3) Ультракислые (кислые) сульфатно-хлоридные воды с высоким содержанием катионов, включая алюминий и железо. К ним относится наиболее изученная из всех рек острова – р. Юрьева, дренирующая Верхне-Юрьевские источники (см. **Глава 2**). В эту категорию попадает также р. Трудная, дренирующая восточный склон действующего вулкана Карпинского (Южная часть о. Парамушир) и некоторые другие реки (Горшкова, Птичья и др.).

Гидротермальный сток хлора и серы. На Рисунке 5.9. показаны рассчитанные потоки хлорид- и сульфат ионов с территории о. Парамушир. Наименее минерализованные речные воды острова содержат достаточно высокое количество Cl^- (~5 мг/л). Например, в районе Йелоустонского парка на востоке США, согласно [Ingebritsen et al., 2001], его концентрации в поверхностных водах не превышают 1 мг/л. В реке Камчатка, главной водной артерии одноименного полуострова, среднее содержание хлорид-ионов составляет 1.5-2 мг/л, увеличиваясь до 4 мг/л в районе Ключевской группы вулканов [Калачева и др., 2024]. В атмосферных осадках, собранных на острове, количество Cl^- варьирует от 3 до 4.5 м/л (см. **Глава 2.1**). Высокие его содержания в водотоках, возможно, связаны с влиянием морских вод. Морские аэрозоли попадают на сушу с частыми ветрами и туманами. Следовательно, для того, чтобы оставить только гидротермальную компоненту, или «избыток» Cl^- , из всех проанализированных речных вод необходимо вычесть фоновые 5 мг/л. Среднее содержание SO_4^{2-} в водах рек, дренирующих неизмененные склоны вулканов, составляет 2-5 мг/л, как и в атмосферных осадках. Поэтому для расчетов также было вычтено 5 мг/л сульфат-ионов из всех проанализированных речных вод. Величина ошибки составляет ~15 % (погрешность при определении расходов поверхностных водотоков).

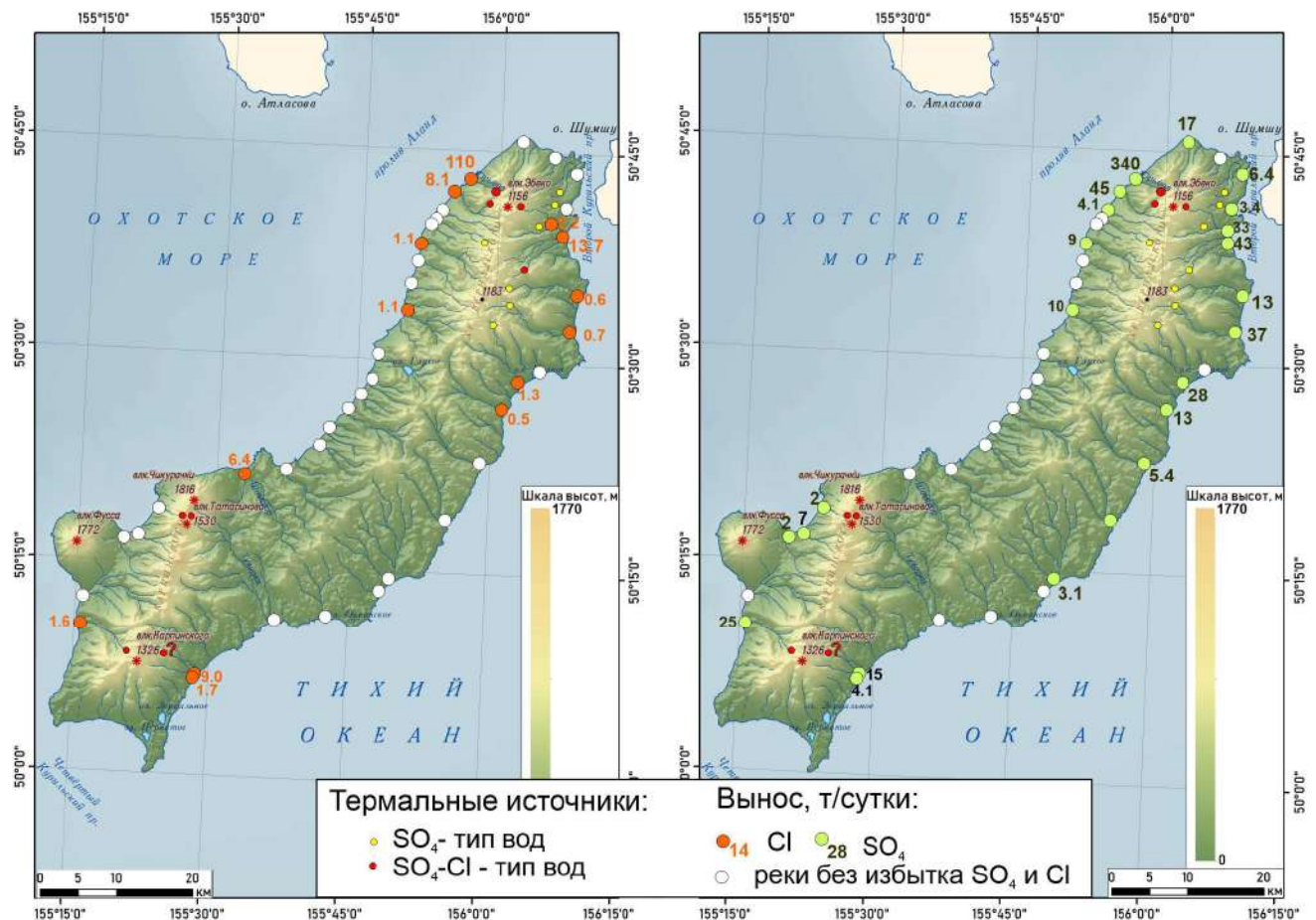


Рисунок 5.9. – Гидротермальный вынос хлора и серы (как SO₄) с острова Парамушир в акваторию. Знаком вопроса отмечено место, где в верховьях р. Трудная находится предполагаемая разгрузка ультракислых сульфатно-хлоридных вод

Как уже отмечалось ранее (см. **Глава 2**), единственным водотоком, дренирующим ультракислые Верхне-Юрьевские источники, является р. Юрьева. Эта река берет начало в циркуобразном распадке на абсолютной высоте 600 м. Площадь ее водосбора составляет 9.22 км², протяженность реки – 4.3 км. Общее падение реки составляет 550 м, а средний уклон – 0.13. Модуль речного стока 99.89 л*с/км². Согласно водно-балансовым расчетам, для бассейна р. Юрьева характерно преобладание отрицательного приращения инфильтрации [Калачева, 2008]. Река собирает воды Верхне-Юрьевских термальных источников и нескольких небольших притоков и впадает в Охотское море со средним расходом 2.0 м³/с. Выше расположения источников, вода реки имеет минерализацию 230 мг/л и температуру 8°C, слабокислую реакцию (рН=4.1). В составе воды среди катионов преобладает Ca²⁺, среди анионов - SO₄²⁻. Дебит реки на этом участке составляет 15 л/с. По мере поступления в основное русло термальных и холодных кислых вод происходит трансформация химического состава и основных физико-химических показателей речных вод. Многократно возрастает минерализация, снижается рН, увеличивается температура воды. В итоге, концентрация сульфат-ионов в устье реки в межень достигает 1.8-2 г/л, хлорид-ионов – 0.5-0.7 г/л, что составляет суточный вынос ~340 т (SO₄) и ~110 т (Cl),

(см. Рисунок 5.9). Количество серы эквивалентно 220 т/сутки потока SO_2 . По сравнению с фумарольным выносом вулкана Эбеко (<5 т/сутки HCl и <20 т/сутки $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) [Kalacheva et al., 2016], поток летучих, выносимых ультракислыми термальными водами, значительно выше.

Река Горшкова является второй по величине выноса магматических летучих рекой острова. Ежедневно она выносит 8 тонн хлора и 45 тонн сульфата. В ее истоках разгружаются сильно разбавленные сульфатно-хлоридные воды вулканического происхождения. Источники находятся в верхнем течении правого истока реки, формирующегося за счет таяния снежника на западном склоне вулкана Эбеко. Разгрузка вод с низким значением pH (2.9-3.3) и температурой 14-17°C осуществляется на крутых бортах на высоте 0.5-2.0 м над урезом реки из гидротермально измененных отложений, выступающих из-под лавовых потоков вулкана. Всего здесь обнаружено пять крупных источников с общим дебитом ~30 л/с. Подобные разгрузки встречаются в бассейнах еще нескольких рек, дренирующих склоны вулкана Эбеко (Рисунок 5.10).

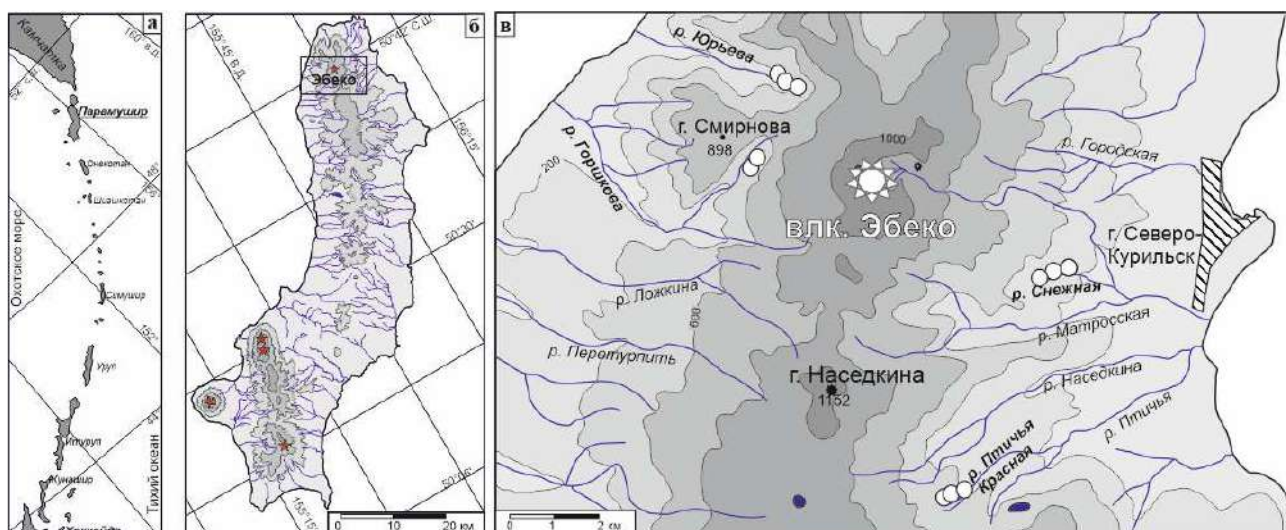


Рисунок 5.10. – Курильская островная дуга (а); о. Парамушир (б); распространение кислых (pH < 4.5) термальных вод вблизи вулкана Эбеко (в) [Калачева и др., 2021a]

Наиболее крупная разгрузка осуществляется в верховьях р. Птичь. Один из истоков реки формируется преимущественно за счет многочисленных выходов кислых (pH = 3.2-4.0) подземных вод (Рисунок 5.11). Разгрузка осуществляется во фронтальной части древних лавовых потоков одного из четвертичных вулканов, на контакте с подстилающими вулканогенными отложениями. Температура воды в источниках составляет 12-18°C, что при среднестатистической температуре выходов холодных подземных вод исследуемого района, равной 5-6°C, позволяет отнести их к термальным. Источники нисходящие, но со значительным напором воды на выходе. Дебиты сформированных ручьев колеблются от 1 до 10 л/с. Они сливаются в единый мощный поток, дающий начало реки. При смешении термального ручья с водотоком, образованным за счет таяния многолетнего снежника, происходит осаждение железосодержащих минералов. Сформированный этими отложениями красно-бурый плащ,

простирающийся по дну русла на несколько сотен метров, дал название реки Птичьа Красная. Ее измеренный расход ниже источников составляет $1.05 \text{ м}^3/\text{с}$.



Рисунок 5.11. – Источники р. Птичьа. Грифоны правого (а) и левого (б) берегов истока р. Птичьа Красная; источник истока р. Птичьа Белая (в)

Общий химический состав кислых подземных вод, встреченных в долинах рек Птичьа и Горшкова, представлен в Таблице 5.1. В анионном составе преобладают сульфат- и хлорид-ионы, постоянно в небольших количествах присутствует F^- . В катионном составе основным компонентом является Ca^{2+} . Максимальная температура (18°C) и наиболее высокие концентрации большинства компонентов, включая фтор (9.4 мг/л) и железо общее (39 мг/л), обнаружены в одном из грифонов р. Птичьа. Минимальный pH (2.9) зафиксирован в одном из источников р. Горшкова. Реки, дренирующие источники ниже разгрузок, приобретают схожий с источниками химический состав при меньшей минерализации и температуре в более высоких значениях pH.

Таблица 5.1. – Химический состав термальных вод северной части о. Парамушир (мг/л)

Место отбора	Дата отбора	T, °C	pH	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SiO_2	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	Al^{3+}
р. Горшкова													
источник	02.08.20	16.7	3.1	1.7	94.4	308	18.6	6.6	49.4	13.3	21.9	9.0	26.9
источник	02.08.20	13.9	3.3	1.7	107	309	22.0	6.0	56.4	17.7	23.3	2.0	23.8
источник	02.08.20	16.8	2.9	3.1	196	570	35.6	10.0	69.9	27.8	29.0	22.3	25.6
р. Птичьа													
источник	15.08.19	12.2	4.0	3.8	146	340	24.5	9.7	71.6	16.6	79.0	0.5	31.1
источник	15.08.19	13.1	4.0	3.9	193	327	28.2	10.4	84.0	20.0	81.2	0.5	37.4
грифон	15.08.19	17.8	3.3	9.4	279	485	64.7	17.4	171	52.4	80.6	38.7	20.2

В работе [Калачева и др., 2021a] показано, что эти разгрузки, как и Верхне-Юрьевские ультракислые источники, являются поверхностными проявлениями единой гидротермальной системы, связанной с вулканом Эбеко. Неравномерное распределение по площади выходов термальных вод связано с геолого-структурными и гидрогеологическими условиями района. Территория северной части о. Парамушир сформировалась в раннем плиоцене [Гаврилов, Соловьева, 1973]. В ее современной структуре наблюдаются элементы асимметрии. Северо-западное крыло антиклинали наклонено более круто, чем юго-восточное. Последующая интенсивная вулканическая деятельность в пределах хребта Вернадского, происходившая в раннеплейстоцен-голоценовое время (Q_1-Q_4), привела к образованию лавовых покровов, перекрывающих дочетвертичные отложения в западной и северо-западной части района. Следовательно, в соответствии со структурным положением, водоносный горизонт ультракислых высокоминерализованных вод, сформированный в постройке вулкана Эбеко, может разгружаться в двух основных направлениях: в северо-западном и юго-восточном. Фильтрационный путь в северо-западном направлении относительно короткий при высоком гидравлическом градиенте, что приводит к появлению ультракислых горячих источников в долине р. Юрьева. В юго-восточном направлении происходит латеральный растек. Разгрузка на поверхности осуществляется в виде сильно разбавленных холодными грунтовыми водами кислых источников, расположенных на различном расстоянии от вулкана в долинах рек восточного склона хребта Вернадского.

Как упоминалось выше, в кальдере вулкана Карпинского, дренируемой р. Стрела в Охотское море, расположено несколько групп горячих источников с кислой (pH 2.8-3.7) минерализованной (~1 г/л) водой температурой 57°C. Влияние источников сказывается на химическом составе р. Стрела, даже в устье ее воды характеризуются низким pH (3.5), повышенными содержаниями сульфат-ионов (77 мг/л) и минерализацией 150 мг/л, при расходе 4 м³/с (Таблица Г1, Приложение Г). Ежесуточный рассчитанный объем выноса SO_4^{2-} водотоком составляет 25 тонн.

Повышенными величинами выноса хлора и сульфата отличается р. Трудная, берущая начало на внешнем склоне вулкана Карпинского (9 т/сутки (Cl) и 15.2 т/сутки (SO_4)) (см. Рисунок 5.9). Данные о гидротермальной деятельности в долине этой реки отсутствуют, но повышенные содержания ряда компонентов, включая F⁻ (1.8 мг/л) и их соотношения, позволяют сделать предположение о наличии разгрузки кислых сульфатно-хлоридных вод, подобных Верхне-Юрьевским источникам, но не столь мощных в долине этой реки.

Суммарный гидротермальный вынос магматических летучих (Cl и S) с о. Парамушир, осуществляемый реками, дренирующими активные термальные поля вулканов и отдельные

группы источников, составляет ~150 т/сутки и ~170 т/сутки, соответственно, из них более 70 % приходится на небольшую р. Юрьева, принимающую воды Верхне-Юрьевских источников.

Для того, чтобы показать возможность взаимосвязи между реками, дренирующими активные гидротермальные системы, и другими реками с захватом хлора и серы из других источников (например: выщелачивание вмещающих пород (как неизмененных, так и претерпевших изменения за счет гидротермальных процессов) или дополнительный привнос с морскими аэрозолями) проведены расчеты по всем опробованным рекам о. Парамушир, в которых наблюдается избыток хлорид- и сульфат-ионов (Таблица Г1, Рисунок 5.9).

В результате выявлено, что дополнительный сток растворенного хлора с остальными реками составляет 25 т/сутки (~15 % от гидротермального), а серы (S) 60 т/сутки (~35 % от гидротермального). Максимальные потоки хлора (более 1 т/сутки) осуществляются реками, берущими начало на склонах потухших вулканов Вернадского и Билибина (Бурная, Аляска, Заозерная, Левашова), где существуют обширные старые сольфатарные поля. Наибольшее количество серы выносится реками, дренирующими крупные зоны гидротермально измененных пород, широко развитых в осевой части хребта Вернадского (Заозерная, Левашова, Северянка, Зеленая, Пуйшария) (см. Рисунок 2.12).

5.1.3. Гидротермальный вынос магматических летучих (Cl и S) реками островов Шиашкотан, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир

По аналогии с реками о. Парамушир рассчитаны гидротермальные выносы магматического хлора и серы реками, дренирующими очаги разгрузок вулcano-гидротермальных систем других островов: Шиашкотан, Кетой, Уруп, Итуруп и Кунашир. Для расчетов была выполнена коррекция содержания хлорид- и сульфат-ионов в соответствии с данными, полученными для о. Парамушир. Из всех проанализированных проб был вычтен избыток Cl^- (5 мг/л) и SO_4^{2-} (5 мг/л), имеющих атмосферное происхождение. В Таблице Г2 (см. Приложение Г) приведены физико-химические параметры и химический состав вод рек, участвующих в расчетах. Величина ошибки расчетов также ~15 % (погрешность при определении расходов поверхностных водотоков).

В Таблице 5.2 представлены количественные оценки гидротермального выноса магматических летучих (Cl и S).

Таблица 5.2. – Общий вынос магматических Cl и S с Курильских островов, т/сутки [Taran, Kalacheva, 2019 с дополнениями и изменениями]

	Остров	Вулкан	Река/ручей	pH	Cl	SO ₄	Cl	S
					мг/л		т/сутки	
	Парамушир	Эбеко (1)	Юрьева	1.9	646	1946	110	115
			Горшкова	3.1	28	132	8.1	14.9
			Кузьминка	4.0	33	128	2.2	3.2
			Птичья	4.2	48	112	13.8	11.4
			Городская	4.1	18	99	0.5	1.1
		Татарина (2)	Кири	4.5	5.2	175	–	0.5
			Тайна	7.2	18	72	6.4	8.5
		Карпинского (2)	Трудная	4.1	84	147	9.0	5.2
			Стрела	3.5	9.7	77	1.6	8.3
			Галочкина	4.1	17	41	1.7	1.4
	Шиашкотан	Синарка (3)	Агломератовый	3.8	475	1640	9.8	11.3
			Серный	7.4	118	316	1.4	1.3
		Кунтоминтар (4)	Кратерный	3.5	78	721	1.3	4.2
	Кетой	Пик Палласа (5)	Водопадный	4.5	165	474	9	8.6
		Кетой (5)	Горчичный	6.8	5	714	–	2.7
	Уруп	Берга (6)	Марья	3.7	287	648	6.0	4.5
			Дарья	3.6	163	521	3.1	3.3
			Дайковый	5.1	23	555	0.4	3.2
	Итуруп	Чирип (7)	Чирип Северный	2.8	18	1047	2.2	58.0
			Чирип Южный	3.1	20	898	0.9	18.0
		Баранского (8)	Серная	3.0	51	175	11.5	42.3
		Берутарубе (9)	Филюшина*	2.6	379	1590	16.2	22.9
Кунашир	Головнина (11)	Озерная	2.9	109	162	5.2	2.6	
	Менделеева (10)	Лесная	5.4	80	71	7.6	2.2	
Итого:							230	360
* Данные химического состава из [Дегтерев и др., 2018]								

О. Шиашкотан. Как показано в Главе 2.3.2, на острове расположены два вулкана с которыми ассоциированы гидротермальные системы. Кратер вулкана Кунтоминтар, где сосредоточены все термопроявления его постройки, дренируется руч. Кратерный в Охотское море. Термальную воду Северо-Восточного поля вулкана Синарка собирает руч. Серный,

впадающий в Тихий океан. Термальные площадки Центрального экструзивного купола (ист. Агломератовые) дренирует руч. Агломератовый, текущий в пролив Экарма Охотского моря.

В устье руч. Кратерный вода содержит 50 мг/л хлорид-иона и 500 мг/л сульфат-иона при общем измеренном расходе 0.25 м³/с. Расход руч. Агломератовый составляет 0.22 м³/с, при концентрации Cl⁻ = 470 мг/л и SO₄²⁻ = 1600 мг/л. Общий гидротермальный вынос магматических летучих с о. Шиашкотан составляет ~12 т/сутки хлора и ~17 т/сутки серы (см. Таблица 5.2).

О. Кетой. Базисом дренирования о. Кетой являются Тихий океан и Охотское море. Единственным водотоком, дренирующим сольфатарное поле разрушенной постройки вулкана Кетой, является руч. Горчишный, впадающий в Охотское море. Вулкан Пик Палласа дренируется руч. Водопадный. По гидрохимическому типу воды руч. Горчишный в устье относится к Ca-Na-SO₄ типу с pH = 6.79 и минерализацией 0.4 г/л [Калачева и др., 2018]. Измеренный в июле 2016 г. расход этого ручья в устье составлял 126 л/с при концентрации Cl⁻ = 10 мг/л и SO₄²⁻ = 714 мг/л. Поскольку содержание хлорид-иона в речных водах находится практически на уровне содержаний в фоновых водах, в расчете общего выноса эти данные не учитываются. Ежесекундно в Охотское море поступает 90 г сульфата, что в пересчете на суточный вынос составляет 2.7 тонн серы. Концентрации основных анионов в устье руч. Водопадный (см. Таблица 5.2) составляют 165 мг/л хлорид-иона и 474 мг/л сульфат-иона, при общем расходе в 630 л/с. Соответственно, ежесуточно водами руч. Водопадный выносятся почти 9 тонн хлора и 8.6 тонн серы.

О. Уруп. Поверхностный сток с кальдеры вулкана Берга осуществляется в Охотское море. Основными дренирующими водотоками являются реки Марья и Дарья, а также небольшой руч. Дайковый [Калачева и др., 2021б]. Измеренный расход р. Марья (август 2017 г.) в устье составлял 0.24 м³/с, при концентрации Cl⁻ = 287 мг/л и SO₄²⁻ = 648 мг/л. Следовательно, с учетом фоновых содержаний, ежесуточно рекой выносятся 6.0 тонн хлора и 4.5 тонн серы. Концентрации рассматриваемых компонентов в устье р. Дарья составляют 163 мг/л (Cl⁻) и 521 мг/л (SO₄²⁻), при расходе в 0.22 м³/с, что в пересчете дает 3.1 т/сутки (Cl) и 3.3 т/сутки (S). Кратер вулкана Колокол, расположенного рядом с вулканом Берга, дренирует руч. Дайковый, с которым дополнительно ежесуточно выносятся более 3 тонн серы. Таким образом, общий гидротермальный вынос этого района составляет 9.5 т/сутки хлора и 11 т/сутки серы (см. Таблица 5.2).

О. Итуруп. Основным дренирующим водотоком, собирающим все типы термальных вод, разгружающихся на южном склоне и у подножия вулкана Баранского, является р. Серная, принимающая воды руч. Кипящий, в долине которого находится разгрузка ASC-вод (источники Голубые озера) (см. Глава 2). В работе [Калачева и др., 2022в] приведены расчеты

гидротермального выноса магматических летучих с ультракислыми водами. Показано, что расход руч. Кипящий в устье, в месте впадения в р. Серная, составляет 152 л/с, при концентрации хлорид-иона 1001 мг/л и сульфат-иона 2592 мг/л. Следовательно, каждую секунду в р. Серная поступает 152 г хлора и 394 г сульфата (13.1 т/сутки и 34 т/сутки, соответственно). Содержания хлорид- и сульфат-ионов в р. Серная до впадения в нее руч. Кипящий составляют 17.2 и 37.1 мг/л. Повышенное содержание анионов может быть обусловлено попаданием в водоток термальных вод, разгружающихся в пределах водосборной площади р. Серная. Концентрации рассматриваемых компонентов в реке ниже слияния с руч. Кипящий составляют 95.8 мг/л (Cl^-) и 240 мг/л (SO_4^{2-}), при расходе в 1.8 м³/с, что в пересчете дает 14.8 т/сутки и 37.2 т/сутки, соответственно. Схожие оценки гидротермального стока со всей водосборной площади получены и в устье р. Серная. При расходе в 3.2-3.3 м³/с, количество выносимого в акваторию Тихого океана Cl^- составляет 14.7 т/сутки, SO_4^{2-} – 41 т/сутки. Таким образом, практически весь гидротермальный сток хлора происходит за счет источников Голубые озера. Общий вынос сульфата превышает расчеты для руч. Кипящий на 20 %. Его дополнительное поступление осуществляется за счет термальных сульфатных вод, разгружающихся в долине р. Серная, как выше по течению (например, сток со Старозаводского сольфатарного поля), так и ниже впадения руч. Кипящий. В верховьях р. Нагорная известны [Жарков, 2014] выходы кислых термальных вод, существование которых отражается на химическом составе реки повышенным содержанием сульфат-иона. Учитывая значительный расход р. Нагорная в устье (~1.3-1.5 м³/с), в р. Серная дополнительно может поступать до 5 тонн SO_4^{2-} ежедневно [Калачева и др., 2022в]. Измеренный нами гидротермальный сток магматических хлора и серы (как S) (см. Таблица 5.2) значительно (в 2-3 раза) ниже значений, полученных в работе [Bragin et al., 2015] в ходе исследований по влиянию гидротермальной разгрузки вулкана Баранского на качество воды р. Серная.

Кроме того, для о. Итуруп были оценены гидротермальные выносы, осуществляемые реками Северный и Южный Чирипы с одноименного вулканического массива (Чирип) и р. Филюшина, дренирующей фумарольные поля вулкана Берутарубе (см. Таблица Г2, Таблица 5.2).

О. Кунашир. Базисом дренирования о. Кунашир, как и для большинства Курильских островов являются Тихий океан и Охотское море. Поверхностный сток с вулкана Менделеева осуществляется многочисленными ручьями, формирующимися на его склонах, с расходами от первых единиц до сотен литров в секунду. Основным водотоком, собирающим воду ручьев, дренирующих фумарольные поля и термальные источники, является р. Лесная, несущая свои воды в Тихий океан. Измеренный в сентябре 2015 г. расход р. Лесная в устье составлял 1.1 м³/с, при концентрации хлорид-иона 80 мг/л и сульфат-иона 71 мг/л. Следовательно, с учетом

фоновых содержаний анионов, ежесуточно в Тихий океан поступает 7.6 тонн хлора и 2.2 тонн серы.

Единственным водотоком, дренирующим кальдеру вулкана Головнина, является р. Озерная, текущая в Охотское море. При общем расходе воды 550 л/с (с концентрацией $\text{Cl}^- = 138 \text{ мг/л}$ и $\text{SO}_4^{2-} = 236 \text{ мг/л}$) из оз. Горячее ежесекундно выносятся 76 г хлорид-ионов и 130 г сульфат-ионов. Таким образом, ежесуточный общий вынос глубинных хлора и серы из кальдеры Головнина составляет 5.2 и 2.6 тонн, соответственно.

5.1.4. Количественная оценка общего гидротермального выноса Cl и S с Курильских островов

Общий измеренный вынос хлора реками, дренирующими очаги разгрузки вулканогидротермальных систем шести Курильских островов, составляет 230 т/сутки (см. Таблица 5.2). Учитывая погрешность методов измерения расходов воды и аналитическую точность определения, общая гидротермальная разгрузка магматического хлора составляет 230 ± 30 т/сутки. Магматическое происхождение этого хлора подтверждается изотопным составом наиболее горячих кислых источников, содержащих высокие концентрации Cl^- , а также исследованиями, результаты которых изложены в Главах 1-4. В этих расчетах не учтен вынос хлорид-ионов многочисленными береговыми источниками Курильских островов, поскольку они содержат значительное количество морских вод [например: Калачева и др., 2015, 2017].

Измеренный гидротермальный поток серы, с учетом определенной погрешности, составляет 360 ± 50 т/сутки. Следует отметить, что, если хлор является консервативным элементом и после растворения в подземных водах практически не участвует в процессах вторичного минералообразования, то сера до растворения в грунтовых водах может теряться в процессе диспропорционирования SO_2 за счет образования H_2S , а также за счет осаждения элементарной серы и серосодержащих минералов (ангидрит, алунит и др.) уже из воды при выходе на поверхность. Как показано выше на примере о. Парамушир, реками, дренирующими зоны гидротермально измененных пород, выносятся примерно 50 % от объема поступления серы с термальными водами активных вулканов. Следовательно, оценка гидротермального выноса серы сильно занижена, и для учета в общем балансе серы в зонах субдукции необходимо выполнить пересчет на вулканических пропорции соотношения хлора и серы, как будет показано ниже.

Распределение потоков вдоль дуги неоднородно (см. Таблица 5.2). Наибольшие величины отмечены для северного о. Парамушир. Гидротермальной системой, связанной с вулканом Эбеко и дренируемой р. Юрьева, обеспечен ежедневный вынос в Охотское море ~115 тонн хлора. Более

высокие оценки определены только для Йелоустона (США) (140-200 т/сутки; [Ingebritsen et al., 2001; Hurwitz et al., 2007]) и для гидротермальной системы вулкана Домуйо (Аргентина) (~160 т/сутки; [Chiodini et al., 2014]). В обоих случаях вынос осуществляется нейтральными хлоридно-натриевыми водами. В работе [Hedenquist et al., 1994] показано, что источники с ASC-вод на склонах вулкана Сацума-Иводзима выносят ~90 т/сутки растворенного хлора, что всего на 20 % меньше выноса Cl фумаролами этого вулкана (~120 т/сутки). В число вулcano-гидротермальных систем с высокими измеренными выносами магматических летучих ультракислыми водами входят системы вулканов Акита-Якеяма и Кусацу-Сиране (Япония), Иджен (Индонезия), Копануэ (Аргентина) и Поас (Коста-Рика) (Таблица 5.3). Каждая из этих систем кратко охарактеризована в Главе 1.

Таблица 5.3. – Гидротермальный вынос хлора и серы (в виде SO_2) (т/сутки) для вулcano-гидротермальных систем мира с ASC-водами [Taran, Kalacheva, 2020]

Система	Cl	S (как SO_2)	Источник
Сацума Иводзима	80-100	200-270	[Kamada, 1964; Hedenquist et al., 1994]
Копануэ	60±10	100±20	[Varekamp et al., 2001]
Поас	40±5	70±10	[Rowe et al., 1995]
Кусацу-Сиране	27	47	[Hirabayashi, Mijukhasi, 2004]
Акита-Якеяма	25-60	15-40	[Yoshiike, 2003]
Иджен	70-90	180-200	[Delmelle, Bernard, 2000]
Эль-Чичон	42	5	[Taran, Peiffer, 2009]
Эбеко	110±20	220±30	Эта работа

5.1.5. Сравнение гидротермального выноса магматических летучих с фумарольным выносом и глобальными оценками

Информация о составе, а также количественные оценки объемов магматических газов, поступающих в атмосферу за счет дегазации на вулканах Курильских островов, опубликованы в работе [Taran et al., 2018]. На Рисунке 5.12 в дополнение к гидротермальному выносу показаны оцененные значения по фумарольному потоку магматических летучих для вулканов Эбеко, Кунтоминтар, Синарка, Пик Палласа, Берга и Кудрявый. По данным авторов, посредством фумарольной деятельности этих вулканов, расположенных на пяти островах, на поверхность ежедневно выносятся 990 ± 150 тонн общего количества серы ($S_{\text{tot}} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$). Рассчитанное количество поступающего в атмосферу HCl составляет $\sim 300 \pm 60$ т/сутки.

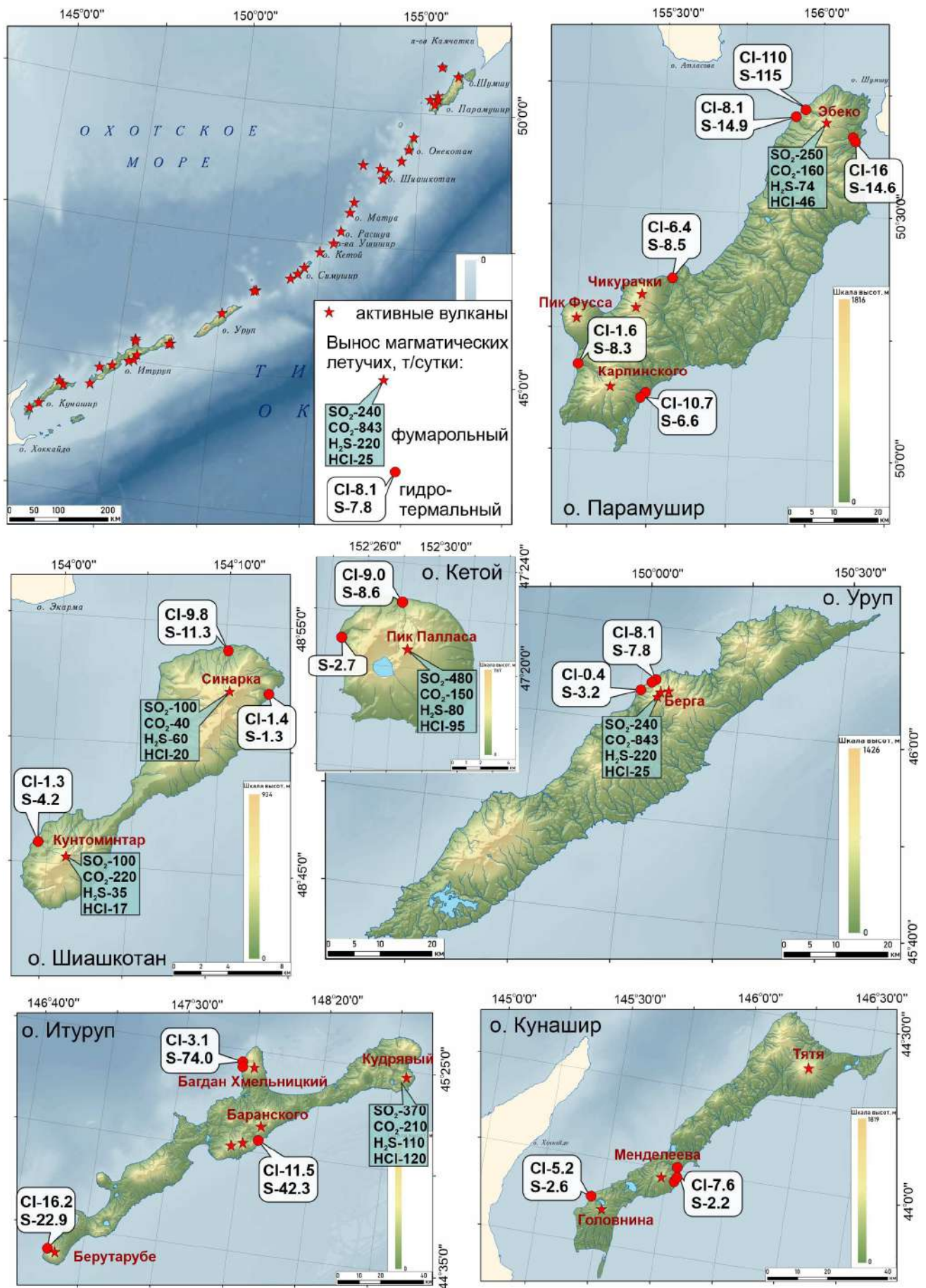


Рисунок 5.12. – Курильские острова с данными по гидротермальному и фумарольному выносам магматических летучих (т/сутки)

Следовательно, измеренный в настоящей работе гидротермальный поток магматического хлора ($\sim 230 \pm 30$ т/сутки) сопоставим с фумарольным выносом (~ 80 % от выноса фумаролами) и должен учитываться при оценках баланса летучих в Курило-Камчатском регионе. Дополнительно, в работе [Taran, Kalacheva, 2019] оценены суммарные гидротермальные потоки других летучих, поступающих с ультракислыми водами Курильских островов. В основу расчетов положено отношение Cl/X в вулканических газах ($X = H_2O, CO_2, S$), определенное в работе [Taran et al., 2018]. Для оценки количества H_2O , использовано среднее для вулканических дуг весовое отношение $H_2O/Cl = 60$ [Taran, Zelenski, 2015] и мольное отношение CO_2/S_{tot} , равное 0.78 ± 0.30 . Мольное отношение S_{tot}/Cl , основанное на прямом опробовании, составляет 3.5 ± 1.5 [Taran et al., 2018].

В Таблице 5.4 сведены оценки гидротермального выноса основных летучих компонентов (в молях на 1 км дуги в год), полученные в ходе прямого опробования (для Cl) и расчетным путем (для H_2O, CO_2, SO_2). Данные дополнены величинами вулканического и гидротермального выноса летучих из литературных источников. В работе [Shinohara, 2013] сделан детальный анализ современного глобального потока SO_2 и проведено подробное исследование потоков магматических летучих сквозь вулканы и гидротермальные системы Японии. Глобальные потоки оценены также в работах [Hilton et al., 2002; Wallace, 2005; Fischer, 2008; Shinohara, 2013; Kagoshima et al., 2015].

Таблица 5.4. – Гидротермальный и вулканический поток летучих (моль/км/год $\times 10^7$)

Район	Поток	H_2O	CO_2	S	Cl	Источник
Курильские острова	гидротермальный	22	0.54	0.69	0.19	[Taran, Kalacheva, 2019]
	вулканический	29	0.71	0.91	0.25	[Taran et al., 2018]
	общий	51	1.25	1.60	0.44	[Taran, Kalacheva, 2019]
Япония	гидротермальный	22	0.57	0.15	0.23	[Shinohara, 2013]
	вулканический	29	0.57	0.68	0.14	
	общий	51	1.14	0.83	0.37	
	пересчет*	51	1.14	1.76	0.37	[Taran, Kalacheva, 2019]
Глобальные оценки	вулканический	164	3.6	0.72	0.37	[Hilton et al., 2002]
		34	1.3	0.63	0.45	[Wallace, 2005]
		73	4.3	0.72	0.35	[Fischer, 2008]
		–	4.9	1.84	–	[Kagoshima et al., 2015]
		60	2.7	2.7	0.67	[Shinohara, 2013]

Данные по CO_2 и S пересчитаны с использованием соотношений CO_2/HCl и S/HCl вулканических потоков.

* – Пересчитано с использованием HCl/S для среднего дугового вулканического газа вместо измеренных гидротермальных потоков SO_4 .

прочерк – нет данных

Длина Большой Курильской гряды – 1 243 км, общая длина Японских трех вулканических дуг (Северная Япония, Изу-Бонин и Рюкю) – 3 380 км, протяженность глобальной активной вулканической дуги – 44 454 км [Jarrard, 2003]. Выносы летучих вулканами Курильских островов (см. Таблица 5.4) схожи с данными, полученными для Японии, исключение составляют только потоки серы. Это связано с тем, что в статье [Shinohara, 2013] показан измеренный гидротермальный вынос серы, не пересчитанный на вулканические пропорции S_{tot}/Cl , в отличие от расчетов, приведенных в нашей работе [Taran, Калачева, 2019]. Более ранние оценки глобальных потоков (в моль/км/год) отчасти похожи для хлора, но отличаются практически в два раза для CO_2 и S. Отношение $\text{CO}_2/S_{\text{tot}}$ для вулканов вдоль континентальных плит (Южная и Центральная Америка, Европа), как правило, >1 [Aiuppa et al., 2017; Mason et al., 2017]. Следовательно, потоки, рассчитанные на базе большого набора инструментальных данных, полученных на вулканах, связанных с этими зонами субдукции, характеризуются значительно более высоким выносом CO_2 , чем S. Напротив, количества серы, выносимые вулканами островных дуг, рассчитанные с использованием отношений $S/^3\text{He}$ [Kagoshima et al., 2015], для Курильских островов и Японских вулканических дуг очень близки. Следует отметить, что, по данным [Taran et al., 2018], отношение $S/^3\text{He}$ для вулканических газов Курильских островов почти в 3 раза выше, чем те, что использованы в работе [Kagoshima et al., 2015] для глобального дугового отношения $S/^3\text{He}$ (2×10^{10} против 6.5×10^9).

5.1.6. Цикл летучих для Курильской вулканической дуги

Существует несколько различных оценок отношений OUT/IN для набора летучих (C, S, N, Cl, благородные газы), где IN означает количество субдуцированных летучих, и OUT – количество летучих, высвободившихся посредством вулканической деятельности [Hilton et al., 2002; Wallace, 2005; Fischer, 2008; Taran, 2009; Shinohara, 2013; Kagoshima et al., 2015; Kelemen, Manning, 2015]. В работе [Jarrard, 2003] рассчитаны потоки субдуцированных H_2O , CO_2 и Cl для 41 активного участка зон субдукции, включая Курильскую вулканическую дугу.

В Таблице 5.5 показаны средние значения погружения серы по данным [Kagoshima et al., 2015] и вынос летучих для Курильской дуги по данным [Jarrard, 2003]. Источники летучих и процессы, вовлеченные в циклы летучих внутри субдукционных зон, носят комплексный характер и очень спорны [Jarrard, 2003; Kelemen, Manning, 2015; Mason et al., 2017 и ссылки в этих работах], но обсуждение погружающихся компонентов не входит в задачи настоящего исследования.

Таблица 5.5. – Погружающиеся (субдуцированные) (IN) и высвободившиеся (OUT = вулканический + гидротермальный) потоки летучих для Курильской вулканической дуги, а также отношения OUT/IN для Курило-Камчатского региона в сравнении с глобальными оценками

Вулканическая дуга	H ₂ O	CO ₂	S	Cl	Источник
Курильская дуга, IN*	167000	12700	2250	1700	[Jarrard, 2003; Kagoshima et al., 2015]
Курильская дуга, OUT*	31620	1860	1740	527	[Taran, Kalacheva, 2019]
Курильская дуга, OUT/IN	0.19	0.15	0.77	0.31	[Taran, Kalacheva, 2019]
Камчатка, OUT/IN	0.35	0.2	0.42	0.34	[Taran, 2009]
Япония, OUT/IN	0.19	0.17	0.43	0.26	[Shinohara, 2013]
Глобальная оценка, OUT/IN	–	0.65	0.88	–	[Kagoshima et al., 2015]
Глобальная оценка, OUT/IN	0.69	0.42	–	–	[Hilton et al., 2002]
Глобальная оценка, OUT/IN	0.31	0.43	0.2	0.52	[Fischer, 2008]
Глобальная оценка, OUT/IN	0.14	0.39	0.36	–	[Wallace, 2005]
Глобальная оценка, OUT/IN	0.1	0.67	–	0.28	[Jarrard, 2003]
Примечание: – нет данных; * – тонн/сутки					

В работе [Taran, Kalacheva, 2019] показаны отношения магматических летучих, выносимых вулcano-гидротермальными системами Курильских островов (OUT) (в основу легли измерения потоков вулканических SO₂ и гидротермального Cl), к субдуцированным аналогичным потокам (IN), оцененные с различной степенью приближенности. Эти OUT/IN отношения для Курильской вулканической дуги вместе с отношениями для Камчатского сегмента Курило-Камчатской зоны субдукции по данным [Taran, 2009] и Японской дуги по данным [Shinohara, 2013] показаны в Таблице 5.5. Здесь же приводятся оценки глобальных отношений OUT/IN по данным [Hilton et al., 2002; Jarrard, 2003; Wallace, 2005; Fischer, 2008]. Если глобальный входящий поток серы, полученный в работе [Kagoshima et al., 2015], верен, то отношение OUT/IN для этого элемента в районе Курильской дуги близко к 1, что аналогично глобальному отношению OUT/IN и согласуется с найденными для Центральной Американской вулканической дуги по данным [de Moor et al., 2017].

Соотношение CO₂ для Курильских островов сопоставимо с оценками, сделанными для Японии и Камчатки, но намного меньше, чем для глобальных оценок, сделанных на основе более высоких CO₂/S_{tot}. Баланс хлора обычно коррелирует с балансом H₂O. Низкое фракционирование высвобожденной воды (даже учитывая дополнительный гидротермальный поток) является следствием комплексной траектории водных потоков на относительно небольших глубинах [Jarrard, 2003; Fischer, 2008], включая потоки с высокими концентрациями хлорид-ионов.

Однако, несмотря на дополнительный гидротермальный поток к вулканическому, отношения OUT/IN для Курильской и Японской вулканических дуг [Shinohara, 2013] в 2-3 раза ниже, чем оценки глобальных отношений OUT/IN для CO₂ и в два раза для Cl. Отношение для H₂O переменное, тогда как на основании новых данных, полученных для Курильских островов (совместно вулканическая и гидротермальная компоненты), отношение OUT/IN для S (~1) выше.

5.2. Оценка химической эрозии Курильских островов

Поверхность Земли эволюционирует под действием геологических, химических, физических и биологических процессов, которые тесно взаимосвязаны при превращении коренных пород во вторичные минералы. Этот сложный «механизм» контролирует эволюцию почв, форму ландшафтов и речной перенос растворенных и твердых частиц с континентов в океаны. Химическое выветривание силикатных пород вулканических провинций играет ключевую роль в поступлении элементов в океан и в регулировании различных геохимических циклов [например: Varekamp, Thomas, 1998].

Для того, чтобы смоделировать глобальный углеродный цикл и понять, как могла изменяться концентрация атмосферного CO₂ в прошлом Земли, проведен ряд исследований, направленных на получение количественных оценок текущей глобальной скорости выветривания силикатов. Поскольку основным агентом переноса растворенного вещества являются природные воды, то для количественной оценки потоков выветривания значительное число исследований сосредоточены на геохимии рек [Gaillardet et al., 1999, 2011; Amiotte Suchet et al., 2003; Pokrovsky et al., 2005; Dessert et al., 2003, 2009, 2015; Rad et al., 2011, 2013; Rive et al., 2013 и многие другие]. Норма силикатного выветривания в глобальном масштабе, определенная на основе изучения 60 наиболее крупных рек Мира [Gaillardet et al., 1999], составляет 7 т/км²/год.

Работами [Meybeck, 1987; Bluth, Kump, 1994; Dessert et al., 2003; Jones et al., 2011 и др.] показано, что вулканические породы (преимущественно базальты и андезиты) выветриваются быстрее, чем другие силикатные породы (гранитоиды, метаморфические породы). Наряду с крупными континентальными вулканическими провинциями, значительный вклад в формирование химического состава морских вод за счет поступления растворенных компонентов с речными водами вносят островные вулканические дуги. При общей площади в 9 %, поверхностный + подземный сток с вулканических островов может обеспечить до 31 % мирового потока растворенной нагрузки, переносимой в океаны [Rad et al., 2007]. Скорость химической эрозии зависит от целого ряда факторов, включая: возраст и состав вмещающих пород, наличие активных вулканов и гидротермальных систем, интенсивность стока, расчлененность рельефа и т.д.

Вулканические островные дуги сложены достаточно однообразными по составу (преимущественно кислый и основной ряд) породами. Возраст же их, в зависимости от истории развития вулканизма может широко варьировать. Как показано в работах [Gaillardet et al., 2011; Dessert et al., 2015], сильно выветрелые древние водоразделы вызывают гораздо более низкую скорость выветривания, чем реки, дренирующие более молодые породы. Большинство вулканических островов вмещают гидротермальных системы с разнообразными поверхностными проявлениями (фумаролы, термальные источники, горячие почвы). Их тепловое питание осуществляется за счет охлаждения и дегазации магматических тел, залегающих на небольшой глубине. Кислотность, ускоряющая взаимодействие гидротермального флюида с вмещающими породами, возникает в результате растворения магматических летучих веществ, в основном CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , в подземной гидротермальной системе (см. Глава 1). Следовательно, гидролиз силикатов в большей степени вызван кислыми газами из глубинной магмы [Giggenbach, 1988; Christenson, 2000; Taran, 2009], а не атмосферным CO_2 .

Типы и интенсивность химической эрозии, в основном, определяются источниками питания поверхностных вод и составом вмещающих пород [Aiuppa et al., 2000; Dessert et al., 2003, 2009, 2015; Rad et al., 2007, 2011; Gaillardet et al., 2011]. Низкотемпературное выщелачивание обеспечивается близповерхностной циркуляцией грунтовых вод и поверхностным (речным) стоком, высокотемпературное выщелачивание происходит с участием термальных вод, сформированных в постройке вулкана (Рисунок 5.13).

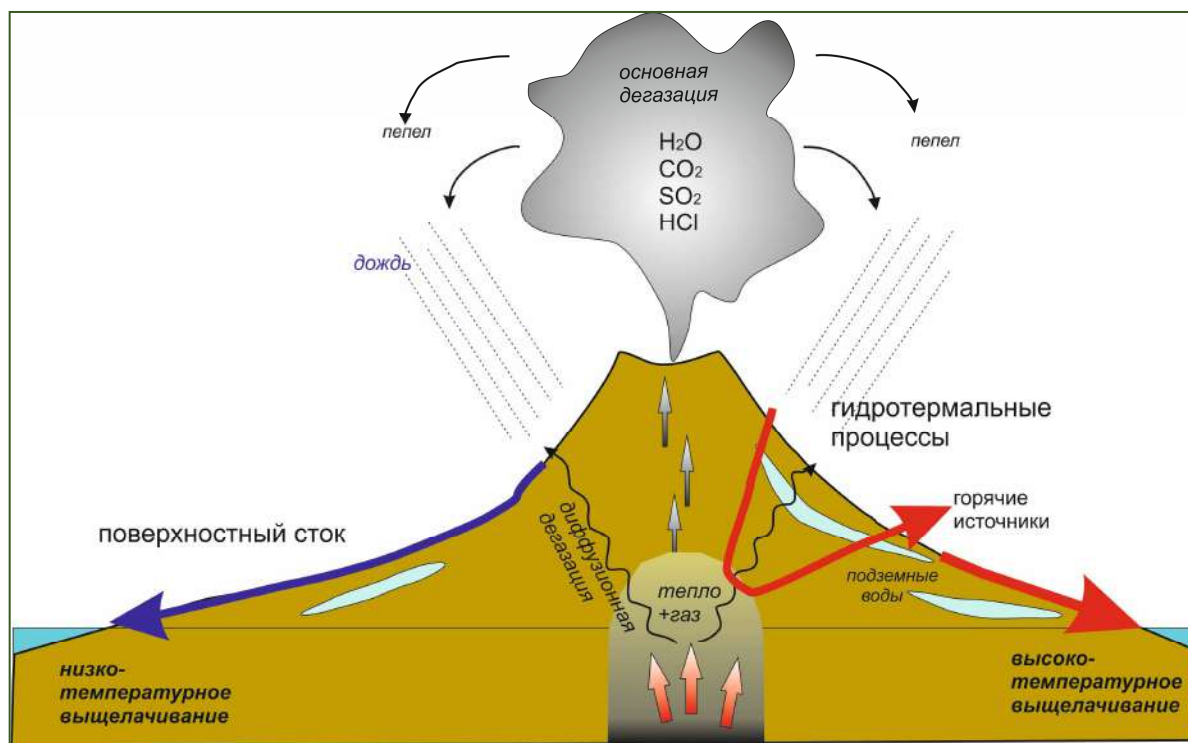


Рисунок 5.13. – Концептуальная схема взаимодействий вода-порода в постройке активного вулкана, по [Dessert et al., 2009 с добавлениями автора]

Агентами кислотности в низкотемпературном выщелачивании выступают в первую очередь атмосферный или почвенный CO_2 , а также пепловые отложения, содержащие вулканические газы [Flaathen, Gislason, 2007]. Избыток кислотности может также содержаться и в атмосферных осадках. При высокотемпературном выщелачивании ко всему перечисленному добавляются вулканические газы, растворенные в термальных водах на разных глубинах. Так, на Малых Антильских островах до 40 % потока выветривания имеет гидротермальное происхождение [Rive et al., 2013], а на Филиппинах в среднем около 10 % нагрузки растворенных катионов в реках связано с гидротермальной активностью [Schopka et al., 2011]. В результате исследований химического состава рек Камчатки [Dessert et al., 2009] было определено, что высокотемпературное выветривание достигает 80 % для рек, дренирующих наиболее активные вулканические районы, а вклад низкотемпературного выветривания примерно постоянен для рек наиболее активной зоны и рек, не подверженных гидротермальной активности. В масштабе полуострова выветривание породы нейтрализует кислотность уголекислоты (около 75 %), серной кислоты (около 20 %) и соляной кислоты (7 %). Однако в этом исследовании, как и в некоторых других [например: Rad et al., 2007], поток макрокатионов, переходящих в раствор в результате высокотемпературных реакций, был рассчитан на основе предположения, что большая часть или весь хлор в реках поступает из атмосферных осадков и/или морских вод. Такие предположения могут привести к ошибкам, поскольку значительная часть хлора в этих системах может иметь магматическое происхождение, так же как в рассматриваемых в настоящей диссертационной работе вулкано-гидротермальных системах Курильских островов.

В работе [Rad et al., 2013], на основе анализа данных различных исследовательских коллективов показана карта сравнения скоростей химического выветривания вулканических провинций мира (Рисунок 5.14). Оценка химического выветривания основывается на данных катионного состава речных вод с учетом расхода и площади водотока:

$$\text{CWR} = \text{TDS} \times Q \times K_y / S_w, \text{ где}$$

CWR (Chemical Weathering Rate) – норма химического выветривания – т/км²/год;

TDS (Total Dissolved Solids) – сумма катионов + SiO_2 ;

Q – расход реки, л/с;

K_y – коэффициент пересчета на год;

S_w – площадь водосбора, км².

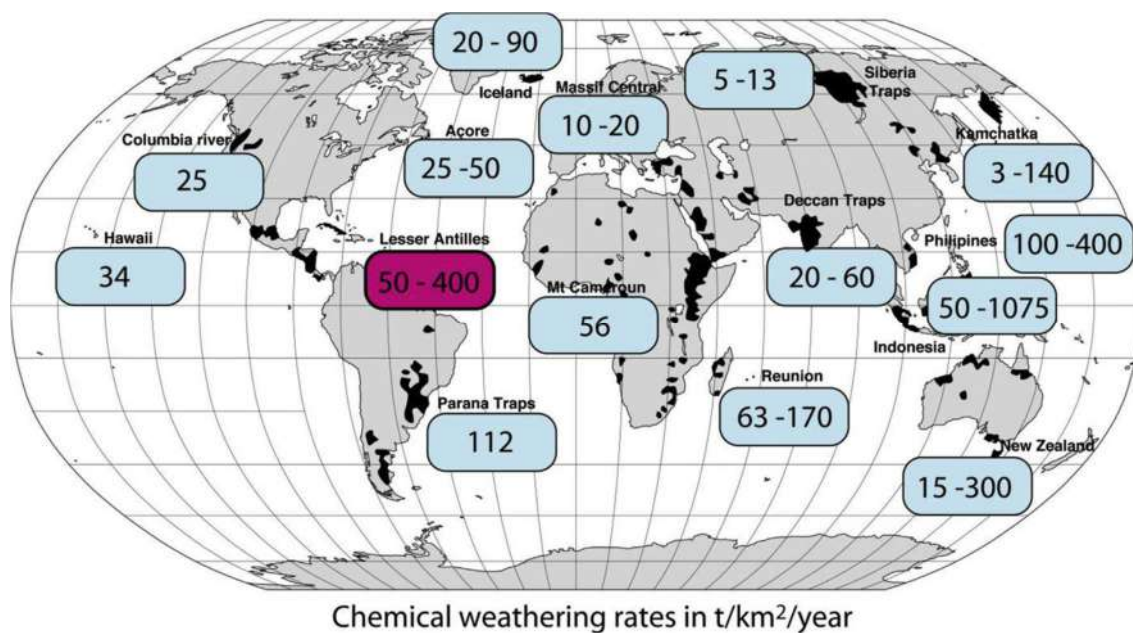


Рисунок 5.14. – Карта мира со средней скоростью химического выветривания в вулканических провинциях, выраженная в т/км²/год [Rad et al., 2013]

Автором цитируемой работы было показано, что вулканические острова имеют экстремальный режим выветривания. На Малых Антильских островах наблюдается самая высокая скорость низкотемпературного выветривания, которая может достигаящая 200 т/км²/год. Скорость химического выветривания с учетом кислых термальных вод в 2–5 раз выше, чем у рек, и может достигать 1080 т/км²/год. Совокупный эффект высокотемпературных взаимодействий магматических флюидов с подземными водами и вмещающими породами, высокая инфильтрация метеорных вод через высокопроницаемые вулканогенные образования, слагающие речные долины, с более длительными взаимодействиями вода-порода являются основными факторами, которыми объяснены такие высокие скорости как высокотемпературного, так и низкотемпературного выветривания.

5.2.1. Оценка химического выветривания острова Парамушир

Как упоминалось ранее (см. **Глава 2**), о. Парамушир, площадью более 2000 км², является одним из наиболее крупных Курильских островов. В пределах острова расположены более десяти вулканов четвертичного возраста, пять из которых (Эбеко, Чикурачки, Татаринова, Карпинского и Пик Фусса) являются действующими. Вулканические постройки сливаются своими основаниями и образуют вытянутые вдоль острова хребты Вернадского, Карпинского, Левинсона-Лессинга. Все четвертичные образования сложены породами, имеющими состав от базальтов до андезитов.

Химический состав рек о. Парамушир определяется тремя основными факторами: а) атмосферным привносом, б) поверхностным низкотемпературным выветриванием свежих и измененных пород, в) смешением с термальными водами, разгружающимися в долинах рек. По физико-химическим показателям воды водотоков, как уже указывалось, делятся на три группы (см. Глава 5.1, Рисунок 5.8): 1) пресные воды с TDS < 50 мг/л, pH от 6.5 до 7.5 и составом Na(Ca)-HCO₃; 2) кислые сульфатные воды с минерализацией до 300 мг/л; 3) ультракислые воды Cl-SO₄, обогащенные катионами, в том числе Fe и Al.

На Рисунке 5.15 показаны количественные оценки поступления макрокатионов с речными водами в акваторию о. Парамушир. По данным 2017-2022 гг., общий вынос растворенных катионов вместе с SiO₂ в речных водах о-ва Парамушир составляет ~500 т/сутки.

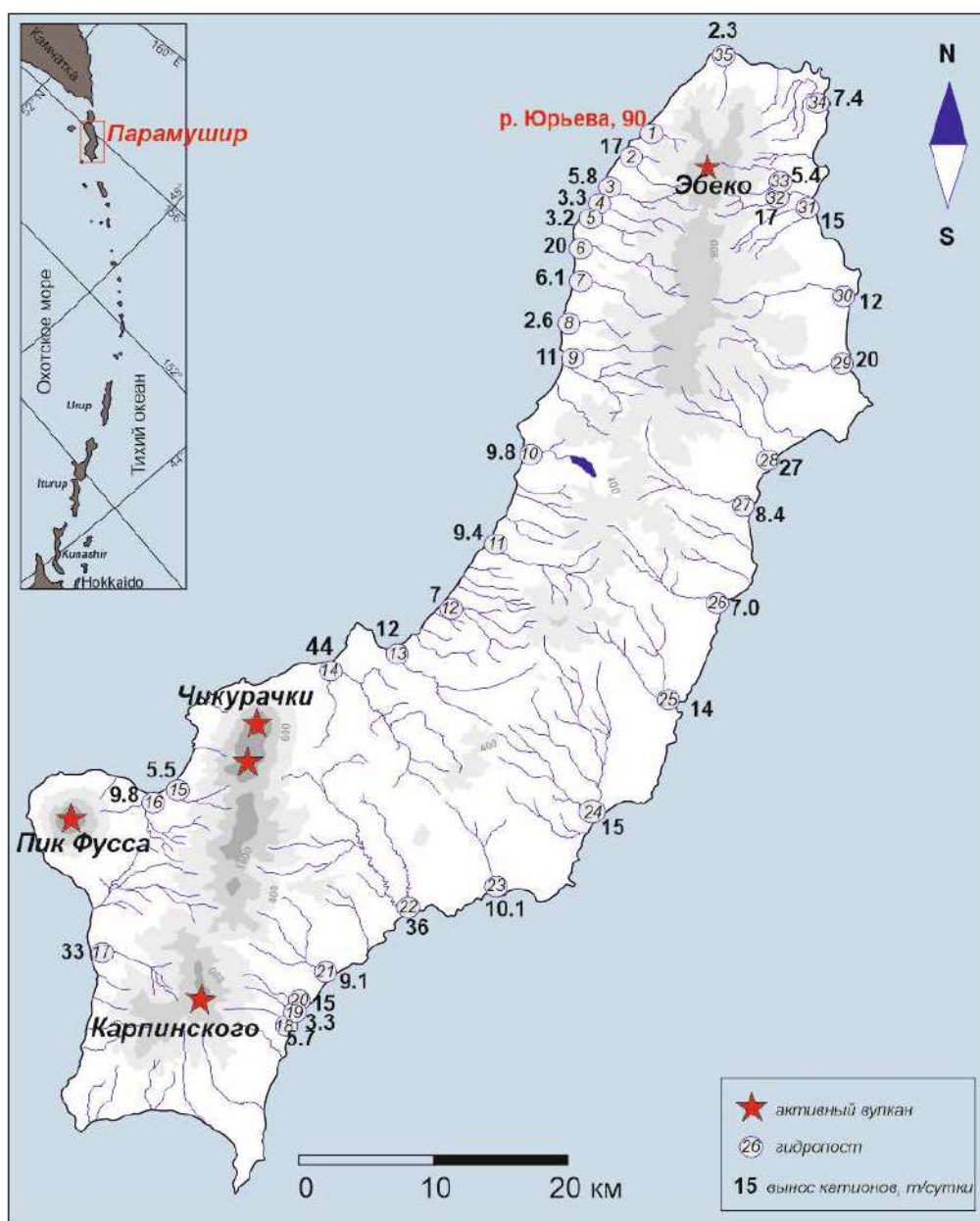


Рисунок 5.15. – Схема о. Парамушир с точками опробования и речным выносом катионов (т/сутки) [Kalacheva et al., 2019]

Для определения объемов химического выветривания о. Парамушир, представленных в работах [Калачева и др., 2018; Kalacheva et al., 2019], весь остров был разбит на отдельные участки, соответствующие водосборным бассейнам отдельных рек или групп водотоков, характеризующихся близким химическим составом. Для расчетов использованы данные, включающие катионы (Na, K, Ca, Mg, Al и Fe) и SiO_2 с поправкой на концентрации этих элементов в дождевых водах, а также величины расходов рек (в $\text{м}^3/\text{с}$). Измерение расходов (ошибки измерений, как правило, 10-15 % и зависят от сложности створа и величины расхода) проводилось в конце июля – начале августа.

Концентрации растворенных катионов (+ SiO_2) в речных водах первого типа (поверхностный поток) колеблются от 25 до 45 мг/л (35 мг/л – средняя концентрация) (Таблица 5.6). Общий расход рек этого типа составляет $70 \pm 10 \text{ м}^3/\text{с}$. Суммарный вынос породообразующего компонента этими потоками составляет $\sim 175 \text{ т/сут}$. С учетом площади острова, на котором расположены реки этого типа ($\sim 1000 \text{ км}^2$), поверхностное низкотемпературное выветривание пород можно оценить в $65 \pm 20 \text{ т/км}^2/\text{год}$.

Таблица 5.6. – Краткая характеристика главных типов рек о. Парамушир и объемы химической эрозии

Тип вод	Реки, номер*	$\text{pH}_{\text{лаб}}$	Средние значения		Поток катионов, т/сутки	Общие данные		Химическая эрозия, т/км ² /год
			М, мг/л	катионы + SiO_2 , мг/л		Q, м ³ /с	площадь водосбора, км ²	
Na (Ca)- HCO_3	6-12, 14-16, 21-25, 27, 28	6-7.5	50	35	175	70 ± 7	~ 1000	65 ± 20
Ca- SO_4	2-5, 13, 17- 20, 26, 29, 30-35	3-6	140	75	236	50 ± 5	~ 430	200 ± 40
$\text{SO}_4\text{-Cl}$	1	1.9	2400	500	90	2	~ 30	1100 ± 200

* – номер на Рисунке 5.15.

Среднее значение химической эрозии $120 \pm 40 \text{ т/км}^2/\text{год}$.

Среднее содержание растворенных катионов (+ SiO_2) в водах кислых рек сульфатного состава составляет 75 мг/л, при общем расходе в $50 \pm 5 \text{ м}^3/\text{с}$. Это дает смешанную эрозию районов острова, подвергшихся гидротермальному метаморфизму, равную $200 \pm 40 \text{ т/км}^2/\text{год}$, что в три раза выше, чем для пресных вод при меньшем общем расходе сульфатных водотоков.

Река Юрьева с ультракислой водой хлоридно-сульфатного состава выносит ежесуточно около 90 тонн растворенных веществ (SiO_2 , Na, K, Ca, Mg, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и Al^{3+}), определяющих катионный состав ее вод. 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, химическая эрозия с участием этих вод в 10 раз выше, чем средняя по острову и составляет около 1100 ± 200 т/км²/год [Kalacheva et al., 2019].

5.2.2. Оценка химического выветривания острова Шиашкотан

Остров состоит из двух вулканических массивов, формирующих северную и южную часть, соединенных узким перешейком (См. Глава 2.3.2). В массиве полуострова Чупрова (северная часть острова) действующим является частично разрушенный стратовулкан Синарка, кратер которого занимает экструзивный купол. В настоящее время вулкан проявляет активную фумарольную деятельность, сосредоточенную на склонах и вершине купола. Центральное положение в массиве южной части острова занимает полуразрушенный стратовулкан Кунтоминтар с открытой к западу эрозионной кальдерой и молодым пирокластическим конусом с вершинным кратером. Вулкан проявляет фумарольную деятельность, сосредоточенную на дне и склонах кратера. Активные вулканы вмещают гидротермальные системы, поверхностные проявления которых представлены разнообразными по химическому составу термальными источниками и парогазовыми выходами. Северо-Шиашкотанская гидротермальная система приурочена к постройке вулкана Синарка. Выходы горячих (до 56°C) кислых (pH < 3) вод Cl-SO₄ (SO₄-Cl)-состава (ASC-воды) с минерализацией до 6 г/л, встречаются на разном удалении от центрального экструзивного купола на северном склоне вулкана. Дренающим источником водотоком является руч. Агломератовый. На северо-восточном склоне, в узкой долине руч. Серный, расположено Северо-Восточное термальное поле (СВТП), для которого характерны парогазовые выходы, водные и водно-грязевые котлы, термальные источники в широком диапазоне pH (от 3 до 7) и температуры (от 30 до 100°C). На Охотоморском побережье находятся 4 группы близонейтральных хлоридных натриевых вод с температурами до 90°C и минерализацией до 16 г/л. Кунтоминтарская гидротермальная система носит локальный характер, поверхностные проявления ее ограничены кратером. Термальные источники возникают при попадании грунтовых/поверхностных вод в зону выхода фумарольных струй. В результате этого формируются минерализованные (M = 6-9 г/л) горячие (T до 80°C) кислые (pH = 2) сульфатно-хлоридные потоки, стекающие в русло руч. Кратерный. Подробное описание вулканов и термальных источников представлено в **Главе 2**.

Базисом дренирования о. Шиашкотан являются Тихий океан и Охотское море. Поверхностный сток осуществляется многочисленными ручьями с расходами от первых единиц до сотен литров в секунду. Речные долины в большинстве случаев широкие и выпрямленные. При

относительно малой протяженности в 2.5-3.5 км, их глубина вреза обычно достигает 150-200 м, ширина по дну – 0.9-1.2 км, по верху – 1-1.5 км. Склоны крутые, иногда обрывистые и чаще постепенно переходят в дно, прорезанное узкими V-образными руслами современных водотоков. Долины в средней части, где их бровки ограничены краевыми возвышениями платообразных равнин, нередко весьма похожи на троговые. Общий уклон дна долин составляет 10-15°. Продольный профиль обычно линейный. Истоки водотоков зарождаются на склонах вулканических массивов, вблизи водоразделов, на высотах 500-600 м. Верховья долин подковообразные, оконтуренные высокими и крутыми уступами, у подножия которых развиты склоновые осыпи. Они врезаны в образования верхней платообразной равнины на западном склоне массива и водораздельного гребня – на восточном. В верховьях некоторых восточных долин местами сохранились неглубокие бассейнообразные углубления, занятые озерками, и фронтальные уступы.

Большая часть рек острова имеют каньонообразные долины, в которых крутопадающие русла, заваленные глыбами камней, зажаты крутыми бортами. Здесь часто встречаются многометровые водопады, пороги и перекаты. Учитывая небольшие размеры острова, длины водотоков, в среднем, не превышают 3-4 км. Поскольку практически везде берега острова скалистые, обрывистые, ручьи также часто обрушиваются на берег водопадами высотой до 70-80 м. Исключение составляют водотоки, дренирующие эрозионные кальдеры вулканов Синарка и Кунтоминтар. Эти реки имеют более пологие профили и небольшие аллювиальные долины в нижнем течении.

По основным физико-химическим показателям, включая кислотно-щелочные свойства, преобладающий ионный состав и общую минерализацию, воды опробованных рек делятся на две группы (Рисунок 5.16):

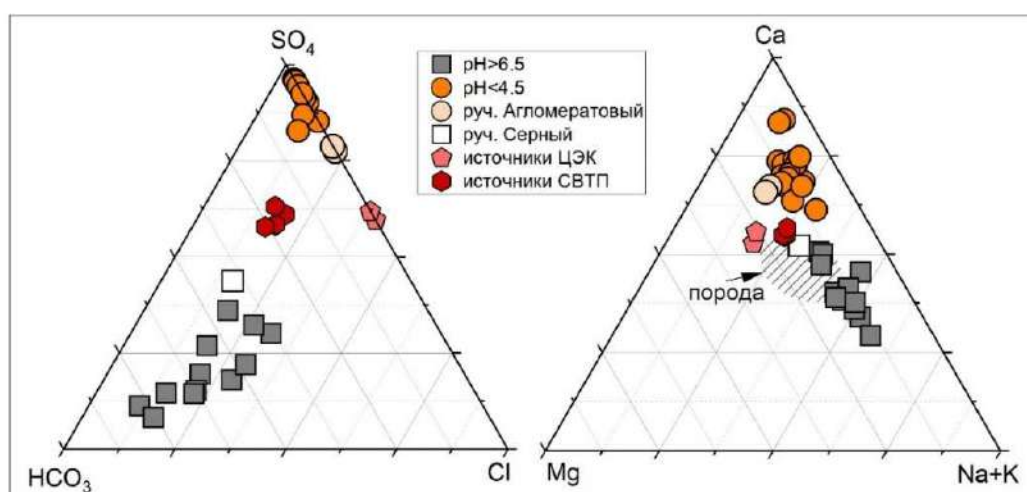


Рисунок 5.16. – Диаграммы химического состава рек и термальных источников о. Шиадоктан

1) Близнейтральные ($6.3 < \text{pH} < 7.3$) пресные ($M < 150$ мг/л) Na-Ca-HCO_3 . В эту группу, в основном, входят реки центральной части острова и неизмененных склонов вулканических

массивов. Схожий химический состав вод, при более высокой минерализации (0.9 г/л), имеет руч. Серный, в верхнем течении которого расположено одно из термальных полей вулкана Синарка.

2) Кислые ($3 < \text{pH} < 4.5$) слабоминерализованные (до 2 г/л) SO_4 -воды с пестрым катионным составом, включая Al^{3+} и $\text{Fe}_{\text{общ}}$. В эту группу попадают реки, водосборные бассейны которых находятся в пределах эрозионных кальдер вулканов Синарка и Кунтоминтар. В их питании и формировании химического состава, помимо атмосферных осадков, значительную роль играют разгружающиеся на разном удалении от активных кратеров кислые термальные, а также холодные минерализованные грунтовые воды, дренирующие гидротермально-измененные породы. В эту группу попадают руч. Агломератовый и руч. Кратерный.

Первая попытка оценить химическую эрозию о. Шиашкотан была предпринята в 2015 г. [Kalacheva et al., 2015], но расчеты базировались на ограниченном количестве данных и экстраполяции, точность которой невелика. На основании материалов, полученных в ходе экспедиционных работ в июле 2020 г., впервые представлены данные, отражающие количественные характеристики выноса растворенного вещества реками, дренирующими преимущественно западные и северо-западные склоны вулканических массивов, слагающих остров [Калачева и др., 2022г].

Основные морфологические структуры о. Шиашкотан – многоцентровые вулканические массивы Синарка и Кунтоминтар – имеют среднеплейстоцен-голоценовый возраст. Фундаментом им служат вулканогенные породы округловской свиты (миоцен-плиоцен), обнажающиеся вдоль Тихоокеанского и Охотоморского побережий острова. Схожими отложениями полностью сложен перешеек, соединяющий вулканические постройки (см. Глава 2. Рисунок 2.16).

Для определения объемов химического выветривания, как и в случае с о. Парамушир, о. Шиашкотан был разбит на отдельные участки, соответствующие водосборным бассейнам отдельных рек или групп водотоков, характеризующихся близким химическим составом (Рисунок 5.17).

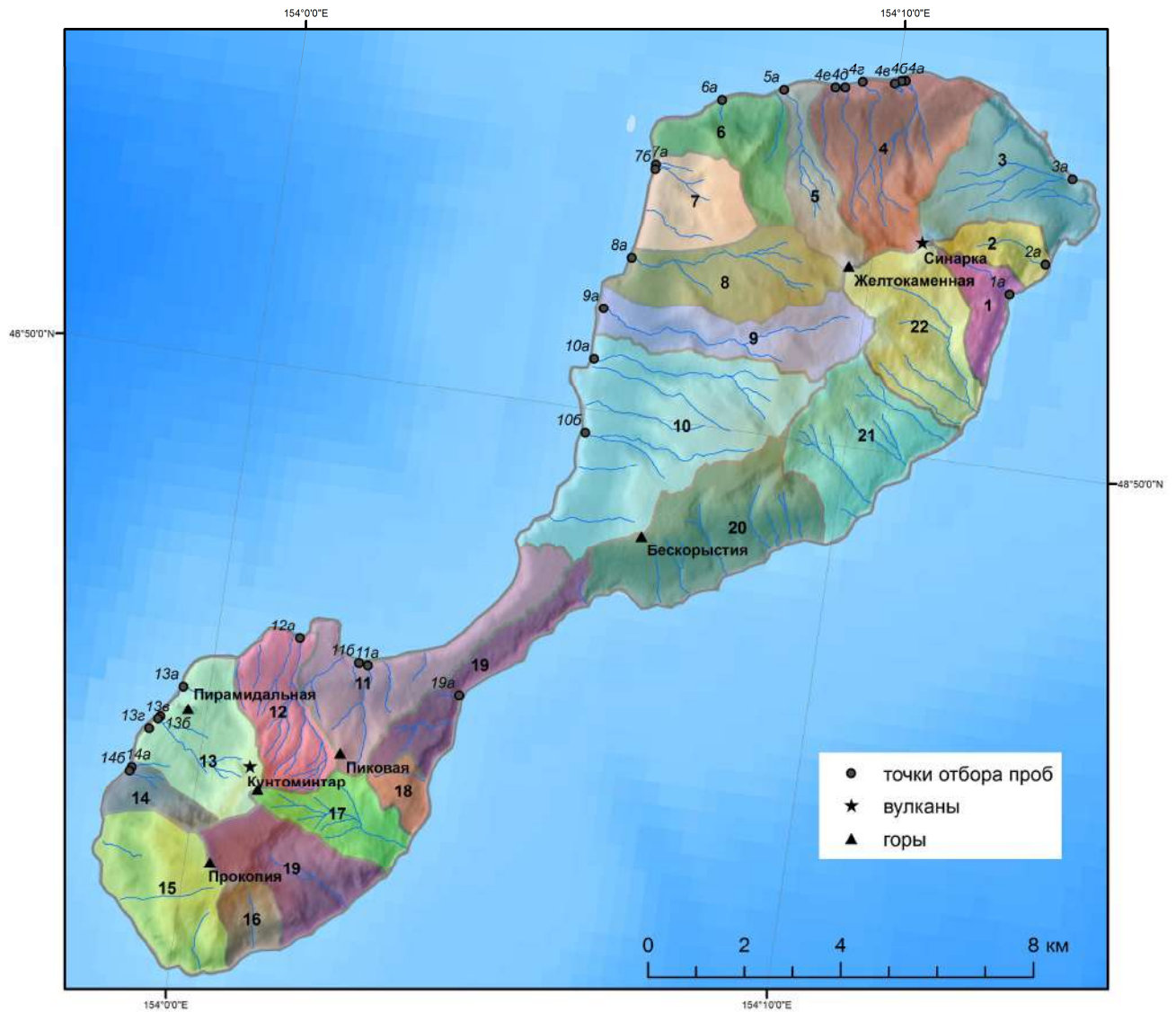


Рисунок 5.17. – Водосборные площади с основными водотоками о. Шиашкотан. Номера точек опробования и водосборных площадей соответствуют Таблице 5.7

Таблица 5.7. – Химический состав речных вод и объемы химической эрозии о. Шиашкотан

ВБ*	Водотоки, шифры на Рисунке 5.17	pH _{лаб}	M, г/л	Q, л/с	$\Sigma_{\text{Катионы}} + \text{SiO}_2$, мг/л	Ионный сток, т/сутки	Химическая эрозия, т/км ² /год	S, км ²	Тип вод
2	2а (Серный)	7.4	0.96	140	235	2.84	530	1.95	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃
4	4а Агломератовый	3.01	2.76	240	717	14.86	615	8.83	Ca-Al-SO ₄ -Cl
	4б-4е	3.1-4.0	0.4-1.4	24	480	0.99			Ca-Al-SO ₄
13	13б (руч. Кратерный)	3.1	0.80	240	246	5.30	400	5.69	Al-Ca-SO ₄
	13а, 13в, 13г	3.4-3.5	0.7-1.5	10	272	0.23			Al-Ca-SO ₄
19	19а	7.1	0.07	50	30	0.13	11	4.25	Ca-Na-Cl-SO ₄
1	1а	4.4	0.31	23	115	0.23	41	2.06	Ca-Na-SO ₄
3	3а	3.9	0.59	40	240	0.83	46	6.52	Ca-Cl-SO ₄
5	5а	6.1	0.24	56	97	0.47	55	3.15	Ca-Na-SO ₄
6	6а	6.9	0.12	24	57	0.12	10	4.13	Ca-Na-HCO ₃ -Cl
7	7а, 7б	7.1	0.13	48	75	0.31	11	10.15	Ca-Na-HCO ₃ -Cl
8	8а	6.5	0.11	180	54	0.84	50	6.06	Ca-Na-SO ₄ -HCO ₃
9	9а	6.7	0.07	320	27	0.74	45	5.95	Ca-Na-SO ₄ -HCO ₃
10	10а, 10б	7.3	0.08	200	27	0.46	12	14.38	Ca-Na-HCO ₃ -Cl
11	11а, 11б	6.7	0.09	65	39	0.22	11	7.11	Ca-Na-HCO ₃ -Cl
12	12а	6.3	0.25	30	104	0.27	21	4.60	Ca-Na-SO ₄
14	14а, 14б	6.5	0.14	20	62	0.11	24	1.61	Ca-Na-HCO ₃ -Cl

Примечание: ВБ – водосборный бассейн.

Для расчетов использованы данные по растворенному стоку, включая суммарную концентрацию основных катионов (Na, K, Ca, Mg, Al и Fe) и SiO₂, а также расходы рек в устье. Суммарное содержание катионов + SiO₂ в водах рек первой группы находится в диапазоне от 25 до 75 мг/л. Исключение составляет только руч. Серный (см. Рисунок 5.17, т. 2а), где это значение достигает 235 мг/л. При расходе воды в устье ручья 140 л/с это дает нам ежесуточный растворенный сток 2.8 тонны или смешанную, преимущественно высокотемпературную, эрозию в 530 т/км²/год. Объем низкотемпературного выветривания центральной части острова в разных водосборных бассейнах в среднем колеблется от 10 до 50 т/км²/год. Минимальный вынос

растворенного вещества с поверхностными водотоками характерен для перешейка и близлежащих водосборных площадей, сложенных миоцен-плиоценовыми отложениями. Более высокий сток осуществляется реками, имеющими протяженные каньонообразные долины, вскрывающими разновозрастные отложения и локальные зоны измененных пород (например, руч. Водопадный (Рисунок 5.17, т. 8а), руч. Гротовый (Рисунок 5.17, т. 12а)).

Содержание катионов (+ SiO_2) в водах кислых рек сульфатного состава изменяется от 150 до 500 мг/л. В устье руч. Агломератовый (Рисунок 5.17, т. 4а) это значение составляет 717 мг/л, при расходе воды 238 л/с. Следовательно, ежесуточный вынос растворенных породообразующих компонентов достигает 14.7 тонн, что более чем в 10 раз выше данных, полученных для руч. Серный, дренирующего Северо-Восточное термальное поле. С водами руч. Кратерный, истоки которого зарождаются в активном кратере вулкана Кунтоминтар, в Охотское море ежесуточно поступает 5.3 тонны растворенных веществ. В зонах смешения морских и речных вод данной группы формируются протяженные шлейфы, состоящие из взвеси соединений алюминия и железа (см. Рисунок 5.5).

Смешанная химическая эрозия западного склона вулкана Кунтоминтар (см. Рисунок 5.17, водосбор 13), рассчитанная на основании обобщенных данных по гидрохимическому стоку данной площади, составляет 400 т/км²/год, а северо-западного склона вулкана Синарка (см. Рисунок 5.17, водосбор 4) – 615 т/км²/год. Высокие значения определяются как современными гидротермальными процессами, так и наличием обширных полей гидротермально-измененных пород, содержащих водорастворимые, преимущественно сульфатные, минеральные комплексы. Соотношение основных катионов в речных водах в сравнении с породными (см. Рисунок 5.16) указывает на то, что обогащение кальцием кислых водотоков также происходит за счет растворения вторичных кальцийсодержащих минералов.

Объем данных, которыми мы располагаем в настоящее время, не позволяет дать оценку по всему острову, и работы по изучению химической эрозии о. Шиашкотан будут продолжены, но очевидно, что представленные в данном исследовании расчеты значительно превышают предварительные оценки, сделанные ранее в работе [Kalacheva et al., 2015]. Скорости химического выветривания (химической эрозии) поверхностных (холодных) и подземных (гидротермальных) стоков о. Шиашкотан в цитируемой статье оценены в 27 т/км²/год (низкотемпературная) и 140 т/км²/год (высокотемпературная).

5.3. Выводы по Главе 5

По химическому составу, физико-химическим показателям и условиям дренирования вулканических построек водотоки Курильских островов можно разделить на три крупные

группы: 1) реки, стекающие с неизменных склонов вулканических хребтов и массивов; 2) реки, дренирующие обширные зоны гидротермальных изменений; 3) реки, дренирующие современные сольфатарные поля и термальные источники активных вулканов.

Реки первой группы наиболее распространены на Курильских островах. Все эти реки пресные, с минерализацией до 100 мг/л, характеризуются достаточно однородным pH от 6 до 7. Некоторые воды более кислые (pH 5.5-6) или более щелочные (pH 7-8). Концентрация SiO_2 находится в диапазоне от 10 до 60 мг/л. В водах этих рек HCO_3^- (18-278 мг/л) является доминирующей анионной формой. Концентрации хлоридов низкие, не превышают 15 мг/л. Основными катионами в реках этой группы выступают, кальций, магний и натрий.

Реки второй группы характеризуются пониженными значениями pH (4-5) и повышенной (до 1 г/л) минерализацией. Основным анионом в этих реках выступает сульфат-ион, поскольку в их водном питании активное участие принимают выходы подземных кислых (pH ~ 4) сульфатных вод, разгружающихся из-под лавовых потоков в верхнем и среднем течении водотоков. Наиболее ярко такие реки представлены на восточном склоне хребта Вернадского (о. Парамушир). В речных водах как второй, так и первой групп содержатся достаточно высокие для поверхностных вод концентрации Cl^- -ионов в диапазоне ~5-15 мг/л.

Речные воды третьей группы имеют низкий pH (<4) и самую высокую (для поверхностных вод региона) минерализацию. В эту группу попадают реки, дренирующие ультракислые источники, подробно рассмотренные в **Главе 3**. За счет влияния большого объема кислых термальных сульфатно-хлоридных вулканических вод, разгружающихся в долинах этих рек, преобладающим анионом водотоков данной группы является сульфат-ион, наблюдаются высокие содержания хлорид-иона, постоянно присутствует фтор-ион. Их катионный состав достаточно разнообразен, как и в ультракислых термальных источниках макрокомпонентами являются ионы алюминия, железа, кальция, натрия, магния и калия.

На основе результатов гидрохимического опробования и гидрометрических измерений, выполненных в устьях рек островов, определена общая гидротермальная разгрузка магматического хлора на Курильских островах, которая составляет 230 ± 30 т/сутки. Измеренный гидротермальный поток серы, с учетом определенной погрешности, составляет 360 ± 50 т/сутки. На примере о. Парамушир выявлено, что реками, дренирующими зоны гидротермально измененных пород, может выноситься дополнительно до 50 % от объема поступления серы с термальными водами активных вулканов. Распределение потоков вдоль Курильских островов неравнозначно. Наибольшие величины отмечены для северного о. Парамушир. Гидротермальной системой, связанной с вулканом Эбеко и дренируемой р. Юрьева, в Охотское море ежедневно выносится ~110 т/сутки хлора и примерно такой же объем серы.

Измеренный вынос магматических летучих вулкано-гидротермальными системами Курильских островов сопоставим с измеренным потоком через фумаролы постоянно дегазирующих вулканов. Общий (вулканический и гидротермальный) нормализованный вынос близок к рассчитанному для Японских вулканических дуг, но существенно отличается от оцененных или измеренных глобальных потоков. Отношения OUT/IN (освобожденных/субдуцированных летучих) для Курильской вулканической дуги также близки к значениям, определенным для Японии, но как правило ниже, чем оценки глобальных отношений. Принимая во внимание вынос, рассчитанный по отношению $S/^3\text{He}$, величина OUT/IN для потока серы в пределах Курильских островов ~ 1 . Следовательно, количество серы, выносимой путем вулканической дегазации совместно с гидротермальным стоком в районе Курильских островов, примерно соответствует объему вовлеченной в процессе субдукции серы.

Используя данные по растворенному стоку, включая суммарную концентрацию основных катионов (Na, K, Ca, Mg, Al и Fe) и SiO_2 , а также расходы рек в устье, выполнена оценка силикатного выветривания поверхностными и подземными термальными водами отдельных Курильских островов. В среднем, оценки поверхностной химической эрозии островов в 10 раз превышают среднюю скорость силикатного выветривания в глобальном масштабе, определенного в $7 \text{ т/км}^2/\text{год}$, но близки к данным, полученным для других вулканических островов. Оценка гидротермальной эрозии, полученная для о. Парамушир, самая большая из известных и составляет $1100 \pm 200 \text{ т/км}^2/\text{год}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование ультракислых вулкано-гидротермальных систем в большой степени связано со специфической структурой вулканических аппаратов, а также с локальными гидрогеологическими особенностями. Основные критерии образования таких систем сводятся к следующему: 1) существование в постройке вулкана проводника магматических газов (SO_2 и HCl), результатом растворения которых в грунтовых водах являются ультракислые растворы, что приводит к образованию гидротермальной системы (гидротермального резервуара) в предвершинной части вулкана; 2) наличие специфической структуры проницаемости вулканической постройки, например, чередование проницаемых и непроницаемых зон (лавовые потоки – пирокластика); 3) значительный гидравлический градиент, обеспечивающий латеральный поток образовавшегося кислого раствора; 4) короткое время водообмена в системе и, соответственно, ограниченное взаимодействие с вмещающими породами; 5) климат с высоким количеством осадков. Таким образом, это должна быть «проточная» система с достаточно высокой скоростью фильтрации.

Абсолютное большинство ультракислых $\text{SO}_4\text{-Cl}$ (Cl-SO_4) вод приурочено к вулканам, расположенным в пределах континентальных окраин и островных дуг. Максимальное количество выходов ASC-вод выявлено в Японии и России (Курильские острова). На Камчатке в настоящее время известна только одна вулкано-гидротермальная система с горизонтами ASC-вод (вулкан Малый Семячик с кратерным озером Зеленое).

В диссертационной работе, на основании результатов полевых работ разных лет охарактеризованы системы, приуроченных к вулканам Эбеко (о. Парамушир), Синарка и Кунтоминтар (о. Шиадокотан), Пик Палласа (о. Кетой), Берга и Три Сестры (о. Уруп), Баранского и Берутарубе (о. Итуруп), Менделеева и Головнина (о. Кунашир). Разгрузка ASC-вод на вулкане Эбеко осуществляется в двух местах: в привершинной части (источники Ручья № 1) и на северо-западном склоне в долине р. Юрьева (Верхне-Юрьевские источники). Основные выходы на вулкане Синарка сосредоточены на его северном склоне, на разном удалении от Центрального экструзивного купола (источники Агломератовые). Проявления Кунтоминтарской системы локализованы в кратере одноименного вулкана, вблизи фумарол. На о. Уруп разгрузка осуществляется на западном склоне вулкана Берга, на некотором расстоянии от экструзивного купола, вдоль русла р. Марья (источники Марьянские) и у подножия вулкана Три Сестры в районе мыса Ключевой. Выходы ASC-вод гидротермальной системы вулкана Баранского на о. Итуруп сосредоточены в долине руч. Кипящий (источники Голубые озера), вулкана Берутарубе – вдоль русла р. Филюшина. На о. Кунашир, в районе вулкана Менделеева, находятся

три группы источников данного типа: Нижне- и Верхне-Докторские, Нижне-Менделевские, а в кальдере Головнина ASC-воды разгружаются на дне оз. Кипящее.

Основные результаты проведенного исследования сводятся к следующему:

1. Используя геохимические индикаторы (химический и изотопный состав воды), выявлены особенности поведения макрокомпонентов и микроэлементов в связи с локальными условиями фильтрации и разгрузки термальных вод. Показано, что основными процессами, меняющими химический состав ультракислых термальных вод Курильских островов, сформированных за счет растворения и конденсации магматических летучих в подземных водах, являются разбавление холодными грунтовыми водами и/или смешение с термальными водами другого типа, преимущественно с более глубинными хлоридно-натриевыми водами.

2. 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.

3. 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.

4. Впервые получены количественные оценки объемов химической эрозии (гидротермальный поток породообразующих компонентов) с учетом влияния ультракислых вод (на примере островов Парамушир и Шиадоктан). Показано, что скорость химической эрозии вулканических построек с участием ультракислых вод больше чем на порядок превышает скорость выветривания пресными поверхностными водами.

Полученные результаты имеют не только научную, но и практическую 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 Курильских островов 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 необходимы для расчета геохимических циклов элементов в зонах субдукции. Количественные оценки скорости химической эрозии пород ультракислыми водами необходимы для прогноза устойчивости вулканических построек и оценки риска оползневых процессов. 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.

Диссертационная работа прошла большую апробацию, отдельные разделы работы были представлены и обсуждались на совещаниях, конференциях, симпозиумах различного уровня, как международного, так и всероссийского значения. Достоверность полученных результатов подтверждается значительным объемом полученным 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдурахманов А.И., Разжигаева Н.Г., Рыбин А.В. Современная вулканическая сейсмическая активность вулкана Менделеева // Вестник Сахалинского музея. – 2004. – Т. 10. – С. 277-283.
2. Авдейко Г.П., Антонов А.Ю., Волынец О.Н. и др. Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги / [Отв. ред. Ю.М. Пущаровский]. – М.: Наука, 1992. – 528 с.
3. Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. Труды второго Всесоюзного вулканологического совещания. 3-17 сентября 1964 г. Том 1 / [Отв. ред. Б.И. Пийп]. – М.: Наука, 1966. – С. 118-128.
4. Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей / [Отв. ред. Набоко С.И.]. - Новосибирск: Наука, 1974. - 110 с.
5. Атлас Курильских островов. – М.-Владивосток: ДИКФ, 2009. – 516 с.
6. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов / [Отв. редактор В.И. Герасимовский]. – М.: Наука, 1976. – 266.
7. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли / [Отв. ред. И.К. Зайцев]. – М: Наука, 1975. – 172 с.
8. Брайцева О.А., Егорова И.А., Несмачный И.А., Сулержицкий Л.Д. Вулкан Малый Семячик // Вулканический центр: строение, динамика, вещество / [Отв. ред. Масуренков Ю.П.]. – М.: Наука, 1980. – С. 198-235.
9. Брайцева О.А., Мелекесцев И.В., Пономарева В.В. и др. Возраст действующих вулканов Курило-Камчатского региона // Вулканология и сейсмология. – 1994. – № 4-5. – С. 5-32.
10. Белоусов В.И., Рычагов С.Н., Сугробов В.М. Северо-Парамуширская гидротермально-магматическая конвективная система: геологическое строение, концептуальная модель, геотермальные ресурсы. // Вулканология и сейсмология. – 2002. – № 1. – С. 34-50.
11. Бессонова Е.П., Бортникова С.Б., Бессонов Д.Ю., Храмов А.А. Гидрогеохимия термальных полей, связанных с системой в. Эбеко (о. Парамушир, Курильские острова) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего Востока / [Отв. ред. О.В. Чудаев]. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – С. 98-107.
12. Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Гора М.П. и др. Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис / [Отв. ред. О.Л. Гаськова, А.К. Манштейн]. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. – 282 с.
13. Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Трофимова Л.Б. и др. Гидрогеохимия газогидротермальных источников вулкана Эбеко (о-в Парамушир) // Вулканология и сейсмология. – 2006. – № 1. – С. 39-51.

14. Вакин Е.А. Гидрогеология современных вулканических структур и гидротермальные системы юго-востока Камчатки: автореф. дис. ...канд. геол-минер. наук. – Москва, 1968. – 20 с.
15. Власов Г.М. Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования. – М.: Наука, 1971. – 360 с.
16. Влодавец В.И., Морозов А.И., Троицкий В.Д. Вулкан Малый Семячик // Бюллетень вулканологических станций. – 1948. – № 15. – С. 17-27.
17. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
18. Воронова Л.Г., Сидоров С.С. Гидротермальная деятельность вулканов хребта Карпинского (о-в Парамушир). // Бюллетень вулканологических станций. – 1966. № 41. С. 41-49.
19. Гавриленко Г.М. Вулкан Мутновский проснулся // Природа. – 2000. – № 12. – С. 41-43.
20. Гавриленко Г.М., Двигало В.Н., Фазлуллин С.М., Иванов В.В. Современное состояние вулкана Малый Семячик (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. – 1993. – № 2. – С. 3-7.
21. Гавриленко Г.М., Мельников Д.В., Овсянников А.А. Современное состояние термального озера в активном кратере вулкана Горелый (Камчатка) // Материалы Всероссийской научной конференции «100-летие Камчатской экспедиции Русского географического общества 1908-1910 гг.», 21-28 сентября 2008 г. – Петропавловск-Камчатский, 2009. – С. 86-95.
22. Гавриленко Г.М., Ушаков С.В., Маневич А.С., Сергеева С.В. О возможном усилении активности в кратерном озере Троицкого (вулкан Малый Семячик, Камчатка) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего востока. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – С. 127-132.
23. Гаврилов В.К., Соловьева Н.А. Вулканогенно-осадочные формации геоантиклинальных поднятий малых и больших Курил / [Отв. ред. Г.С. Гнибиденко]. – Новосибирск: Наука, 1973. 150 с.
24. Геолого-геофизический атлас Курило-Камчатской островной системы. Ред. Сергеев В.Ф., Красный М.Л. – Л.: Министерство геологии СССР, ВСЕГЕИ, 1987. – 36 с.
25. Горшков А.П. Глубинное строение вулкана Малый Семячик на Камчатке по гравиметрическим данным // Геология и геофизика. – 1973. – № 4. – С. 103-108.
26. Горшков А.П., Гребзды Э.И., Самойленко Б.И., Слезин Ю.Б. К расчету баланса тепла и массы кратерного озера вулкана Малый Семячик // Бюллетень вулканологических станций. – 1975. – № 51. – С. 50-59.
27. Горшков Г.С. Вулканизм Курильской островной дуги / [Вед. ред. Рудич К.Н.]. – М.: Наука, 1967. – 287 с.

28. ^aГосударственная геологическая карта Российской Федерации масштаб 1:200 000. Издание второе. Серия Курильская. Листы М-56-ХІІ, ХVІІ, ХVІІІ, ХХІV; М-VІІ, ХІІІ (о. Парамушир), М-56-ХХІІІ, ХХІХ (о. Онекотан), М-56-ХХVІІІ, ХХІХ, ХХХІV, ХХХV (о. Шиашкотан), М-56-ХХХІІІ, ХХХІV; L-56-ІІІ, ІV (о. Матуа); L-56-ІІ, ІІІ, VІІ, ІХ (о. Симушир). Объяснительная записка. – СПб.: Издательство СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2001. – 123 с.
29. ^bГосударственная геологическая карта Российской Федерации масштаб 1:200 000. Издание второе. Серия Курильская. Листы L-55-ХVІІІ, ХХІV (о. Уруп). Объяснительная записка. – – СПб.: Издательство СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2001. – 156 с.
30. Двигало В.Н., Андреев В.И., Гавриленко Г.М. и др. Деятельность вулканов Юго-Восточной Камчатки и Северных Курил в 1985-1986 гг. // Вулканология и сейсмология. – 1988. – № 3. – С. 13-21.
31. Дегтерев А.В., Козлов Д.Н., Романюк Ф.А. и др. Состояние вулкана Берутарубе в 2017 г. (о. Итуруп, Курильские острова) // Геосистемы переходных зон. – 2018. – Т. 2. – № 4. – С. 386-391.
32. Долгая А.А., Калачева Е.Г. Проект геоинформационной системы «Термальные поля и источники Курильских островов» // Материалы XXVII ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. – г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2024. – С. 207-210.
33. Дуничев В.М. Вопросы генезиса гидротерм вулкана Менделеева на острове Кунашир (Курильские острова) // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. – Новосибирск: Наука, 1974. – С. 46-51.
34. Есиков А.Д. Изотопная гидрогеология геотермальных систем / [Отв. ред. В.С. Брезгунов]. – М: Наука, 1989. – 208 с.
35. Егоров Ю.О., Гавриленко Г.М., Осипенко А.Б. и др. Состояние кислого озера в кратере вулкана Горелый (Камчатка) летом 1996 г. // Вулканология и сейсмология. – 1998. – № 6. – С. 100-106.
36. Жарков Р.В. Термальные источники Южных Курильских островов / [Отв. ред. О.В. Чудаев]. – Владивосток: Дальнаука, 2014. – 378 с.
37. Зеленов К.К. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ / [Отв. ред. К.Н. Рудич]. – М: Наука, 1972. – 213 с.
38. Зеленов К.К., Ткаченко Р.П., Канакина М.Л. Перераспределение рудообразующих элементов в процессе гидротермальной деятельности влк. Эбеко (о. Парамушир) // Труды ГИН АН СССР. – Вып. 141. – 1965. – С. 140-167.

39. Зеленский М.Е. Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпературных фумарол на вулкане Мутновский (Камчатка): автореф. дис. ...канд. геол.-минер. наук. – Новосибирск, 2003. – 20 с.
40. Злобин Т.К., Знаменский В.С. Геология и глубинное строение геотермального района, о. Итуруп // Геология рудных месторождений. – 1991. – № 4. – С. 3-15.
41. Знаменский В.С., Никитина И.Б. Гидротермы центральной части острова Итуруп (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. – 1985. – № 5. – С. 44-65.
42. Знаменский В.С., Диков Ю.П., Дмитриева М.Т. и др. Условия образования, состав и структура барита в осадках речки Кипящей / Барит / [Отв. ред. В.П. Петров, И.С. Делицин] – М: Наука, 1986. – С. 45–64.
43. Зотов А.В., Сорокин В.И., Никитин И.Б. Некоторые особенности современной гидротермальной деятельности в кальдере вулкана Головнина (о-в Кунашир) / Современные гидротермы и минералообразование / [Отв. ред. Ф.В. Чухров]. – М: Наука, 1988. – С. 54-69.
44. Иванов Б.В. Современная гидротермальная деятельность в районе вулканов Карымской группы / Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма / [Отв. ред. С.И. Набоко]. – Новосибирск: Наука, Сибирское отд-ние, 1974. – С. 32-38.
45. Иванов В.В. Современная гидротермальная деятельность вулкана Эбеко на острове Парамушир // Геохимия. – 1957. – № 1. – С. 63-76.
46. Иванов В.В. О происхождении и классификации современных гидротерм // Геохимия. – 1960. – № 5. – С. 443-449.
47. Иванов В.В. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма // Труды лаборатории вулканологии. – М: АН СССР, 1961. – С. 53-68.
48. Иванов В.В. Гидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны. Автореферат докторской диссертации. Изд. МГУ. 1965.
49. Калачева Е.Г. Геохимические особенности подземных вод в области активного вулканизма (на примере хребта Вернадского, о. Парамушир, Курилы): автореф. дис. ...канд. геол.-минер. наук. – Новосибирск, 2004, 24 с.
50. Калачева Е.Г. Применение метода водного баланса для изучения условий питания подземных вод северной части острова Парамушир, Курильские острова // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2008. – № 2. Выпуск № 12. – С.87-94.
51. Калачева Е.Г. Экспедиционные исследования Курильских островов в 2020 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2020. – № 4. – Выпуск № 48. – С. 101-107.
52. Калачева Е.Г. Экспедиционные исследования Курильских островов в 2021 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2021. – № 3. – Выпуск № 51. – С. 101-110.

53. Калачева Е.Г. Морская экспедиция на Курильские острова летом 2022 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2022. – № 3. – Выпуск № 55. – С. 32-44.
54. Калачева Е.Г., Волошина Е.В. Геохимическая характеристика термальных источников привершинной части вулкана Эбеко // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2022. – № 2. – Выпуск № 54. – С. 6-19.
55. Калачева Е.Г., Волошина Е.В., Долгая А.А., Мельников Д.В. Формирование химического состава р. Камчатка под влиянием вулканических процессов // Материалы XXVII ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2024. С. 284-287.
56. Калачева Е.Г., Долгая А.А., Волошина Е.В., Котенко Т.А. Химическое выветривание вулканических построек о. Шиашкотан (Курильские острова) // Материалы XXV Ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2022. – С. 131-134.
57. 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. – Выпуск № 22. – С. 55-68.
58. Калачева Е.Г., Котенко Т.А. Гидрогеохимия западного склона вулкана Кунтоминтар (о. Шиашкотан, Курилы) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2014. – № 2. – Выпуск № 24. – С. 12-26.
59. Калачева Е.Г., Котенко Т.А., Волошина Е.В. Химическая эрозия вулканических островов (на примере о. Парамушир, Курильские о-ва) // Материалы XXI региональной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвященной Дню вулканолога. г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2018. С. 181-184.
60. Калачева Е.Г., Котенко Т.А., Волошина Е.В. Кислые сульфатно-хлоридные воды северной части о. Парамушир // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России с международным участием. – Иркутск: ИЗК СО РАН, 2021. – С. 58-63.
61. 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. – Выпуск № 55. – С. 31-44.
62. Калачева Е.Г., Котенко Т.А., Волошина Е.В. и др. Верхне-Юрьевские термальные источники: эволюция химического и изотопного состава (1952-2022 гг.) в связи с периодами активизации вулкана Эбеко (о. Парамушир) // Вулканология и сейсмология. – 2024. (в печати)
63. 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.

64. ^бКалачева 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.
65. 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.
66. 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.
67. Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Котенко Т.А. Вулкано-гидротермальные системы о. Шиадоктан (Курильские острова): вынос магматических компонентов и химическая эрозия. В кн. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. – Владивосток: Дальнаука, 2015. – С. 264-269.
68. Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Котенко Т.А. и др. Гидротермальная система вулкана Менделеева, о. Кунашир, Курильские острова: геохимия и вынос магматических компонентов // Вулканология и сейсмология. – 2017. – № 5. – С. 18-36.
69. ^бКалачева 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.
70. ^вКалачева Е.Г., Таран Ю.А., Котенко Т.А. и др. 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.
71. Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Волошина Е.В. и др. Кратерное озеро Кипящее в кальдере вулкана Головнина: геохимия воды и газов, вынос магматических летучих // Вулканология и сейсмология. – 2023. – № 1. – С. 3-20.
72. Кирсанов И.Т., Мелекесцев И.В. Вулкан Горелый / Действующие вулканы Камчатки: в 2-х т. Т. 2. / [Отв. ред. С.А. Федотов]. – М: Наука, 1991. – С. 294-315.
73. Кирсанов И.Т., Озеров А.Ю. Состав продуктов и энергетический эффект извержения вулкана Горелый в 1980-1981 гг. // Вулканология и сейсмология. – 1983. – №1. – С. 25-42.
74. Кирсанова Т.П. Вулкан Шивелуч в 1966-1967 гг. // Бюллетень вулканологических станций. – 1970. – № 46. – С. 29-32.
75. Ковтунович П.Ю., Лебедев В.А., Чернышев И.В. и др. Хронология и эволюция магматизма острова Уруп (Курильский архипелаг) по данным К-Аг изотопного датирования и диатомового анализа // Тихоокеанская геология. – 2004. – № 6. – С. 32-44.
76. Козлов Д.Н. Кратерные озера Курильских островов. – Южно-Сахалинск: ГБУК «Сахалинский областной краеведческий музей», ИМГиГ ДВО РАН, 2015. – 112 с.

77. Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. / [Отв. ред. А.В. Щербаков]. – М: Наука, 1983. – 216 с.
78. Котенко Т.А., Калачева Е.Г. Гидрологический и гидрохимический режим кратерного озера вулкана Эбеко (1951-2020 гг.), о. Парамушир // Материалы XXIV научной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2021. – С. 125-128.
79. Котенко Т.А., Котенко Л.В. Гидротермальные проявления и тепловой поток вулканов Эбеко и Крашенинникова (о. Парамушир, Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2006. – № 1. – Выпуск № 7. – С. 129-137.
80. Котенко Т.А., Котенко Л.В. Вулкан Эбеко в 2012-2013 гг. // Материалы региональной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвященной Дню вулканолога. – г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2014. – С. 83-89.
81. Котенко Т.А., Котенко Л.В. Дождевые сели 4 сентября 2017 г. в северной части острова Парамушир, Курильские острова // Геориск. – 2018. – Т. 12. – № 3. – С. 46-55.
82. Котенко Т.А., Котенко Л.В., Сандимирова Е.И. и др. Извержение вулкана Эбеко в январе-июне 2009 г. (о. Парамушир, Курильские острова) // Вестник Краунц. Науки о Земле. – 2010. – № 1. Выпуск № 15. – С. 56-68.
83. Котенко Т.А., Котенко Л.В., Сандимирова Е.И. и др. Эруптивная активность вулкана Эбеко в 2010-2011 гг. (о. Парамушир) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2012. – № 1. – Выпуск № 19. – С.160-167.
84. Котенко Т.А., Котенко Л.В., Шапарь В.Н. Активизация вулкана Эбеко в 2005-2006 гг. (о-в Парамушир, Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. – 2007. – № 5. – С. 3-14.
85. Котенко Т.А., Мельников Д.В., Тарасов К.В. Газовая эмиссия вулкана Эбеко (Курильские острова) в 2003-2021 гг.: геохимия, потоки и индикаторы активности // Вулканология и сейсмология. – 2022. – № 4. – С. 31-46.
86. Котенко Т.А., Сандимирова Е.И., Котенко Л.В. Извержения вулкана Эбеко (Курильские острова) в 2016-2017 гг. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2018. – № 1. – Выпуск № 37. – С. 32-42.
87. Котенко Т.А., Сандимирова Е.И., Котенко Л.В. Извержение вулкана Эбеко (о. Парамушир) в 2018 г. // Материалы XXII научной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский. 2019. С. 82–85.
88. Котенко Т.А., Смирнов С.З., Тимина Т.Ю. Активность вулкана Эбеко в 2022 г.: механизм и продукты извержения // Вулканология и сейсмология. – 2023. – № 4. – С. 3-22.

89. Лебедев Л.М., Зотов А.В., Никитина И.Б. и др. Современные процессы минералообразования на вулкане Менделеева (о-в Кунашир) / [Отв. ред. Ф.В. Чухров]. – М.: Наука, 1980. – 176 с.
90. Лебедев Л.М., Никитина И.Б. Особенности состава и металлоносность гидротерм аппаратов вулканов (на примере вулканов Менделеева и Головнина) / Современные гидротемы и минералообразование. [Отв. ред. Л.М. Лебедев] – М.: Наука, 1977. – С. 5-25.
91. Мартынов Ю.А., Дриль С.И., Чащин А.А. и др. Геохимия базальтов островов Кунашир и Итуруп – роль несубдукционных факторов в магмогенезисе Курильской островной дуги // Геохимия. 2005. №4. С. 369-383.
92. Мартынов Ю.А., Ханчук А.И., Кимура Дж.И. и др. Геохимия и петрогенезис четвертичных вулканитов Курильской островной дуги // Петрология. – 2010. – Т. 18. – № 5. – С. 512-535.
93. Мархинин Е.К., Аникеев Ю.А., Гранник В.М. и др. Извержение вулкана Тятя на Курильских островах в июле 1973 года // Геология и геофизика. 1974. №10 (178). С. 20-31.
94. Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Новые данные о вулканах Центральных Курильских островов // Современный вулканизм. Труды второго Всесоюзного вулканологического совещания. Том 1. / [Отв. ред. Б.И. Пийп]. – М.: Наука, 1966. – С. 94-98.
95. Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы Курильских островов / [Отв. ред. Сугробов В.М.]. – М.: Наука, 1977. – 212 с.
96. Мелекесцев И.В., Двигало В.Н., Кирьянов В.Ю. и др. Вулкан Эбеко (Курильские острова): история эруптивной активности и будущая вулканическая опасность. Ч. 1 // Вулканология и сейсмология. – 1993. – № 3. – С. 69-81.
97. Мелекесцев И.В. Вулканизм и рельефообразование / [Отв. ред. К.Н. Рудич]. – М.: Наука, 1980. – 212 с.
98. Мельников Д.В., Калачева Е.Г. Динамика вод кратерного озера вулкана Малый Семячик за период 1999-2021 гг. по данным дистанционного зондирования // Материалы XXVI ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. – Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2023. – С. 58-61.
99. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Особенности химического и изотопного состава фумарольных газов в межэруптивный период деятельности вулкана Эбеко // Вулканология и сейсмология. – 1988. – № 4. – С. 21-36.
100. Минеральные воды СССР (Пояснительная записка к карте минеральных вод СССР масштаба 1:4000000 / [Гл. редактор В.В. Иванов]. – М.: Профиздат, 1974. – 324 с.
101. Набоко С.И. Об образовании озерной серы на вулкане Головнина // Бюллетень вулканологических станций. – 1958. – № 27. – С. 43-50.

102. Набоко С.И. Вулканические эксгаляции и продукты их реакции // Труды Лаборатории вулканологии. – 1959. – № 16. – С. 170-197.
103. Набоко С.И., Дуничев В.М., Главатских С.Ф., Ризнич И.И. Геологическое строение и метасоматический эффект области разгрузки термальных вод месторождения «Горячий пляж» // Молодые и современные гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. – М.: Наука, 1969. – С. 48-80.
104. Наумов М.В., Кухаренко Е.А., Костин А.Е., Ремизов Д.Н. Практическая петрология: методические рекомендации по изучению магматических образований применительно к задачам госгеолкарт / [Отв. ред. Л.Н. Шарпенюк]. – СПб: ВСЕГЕИ, 2017. – 168 с.
105. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Серия 3. Многолетние данные. Выпуск 34. Сахалинская область. – Л: Гидрометеиздат, 1990. – 352 с.
106. Никитина И.Б. Состав и металлоносность гидротерм Курильской островной дуги / Современные гидротермы и минералообразование / [Отв. ред. Ф.В. Чухров]. – М.: Наука, 1988. – 168 с.
107. Никитина Л.П. Миграция металлов с активных вулканов в бассейн седиментации / [Отв. ред. Набоко С.И.]. – М.: Наука, 1978. – 80 с.
108. Николаева И.Ю., Бычков А.Ю. Распределение бора между газовой и жидкой фазами гидротерм Мутновского вулкана // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2007. – № 2. – Выпуск № 10. – С. 3-13.
109. Новейший и современный вулканизм на территории России / [Отв. ред. Н.П. Лаверов]. – М.: Наука, 2005. – 604 с.
110. Опыт комплексного исследования района современного и новейшего вулканизма (на примере хр. Вернадского о. Парамушир) // Труды СахКНИИ СО АН СССР. – 1966. – Вып. 16. – 206 с.
111. Панин Г.Л., Котенко Т.А., Котенко Л.В., Карин Ю.Г. Геофизико-геохимические исследования термальных полей вулкана Эбеко (о. Парамушир) // Литосфера. – 2010. – № 3. – С. 171-176.
112. Панин Г.Л., Котенко Т.А., Бортникова С.Б. Малоглубинное геофизическое зондирование фумарольных полей вулкана Эбеко // Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск-Камчатский. 2012. - С. 138–142.
113. Панин Г.Л. Гора М.П., Бортникова С.Б., Шевко Е.П. Приповерхностная структура северо-восточного фумарольного поля вулкана Эбеко (о. Парамушир) по данным геоэлектрических и геохимических исследований // Тихоокеанская геология. – 2015. – Том 34. – № 4. – С. 67-78.

114. Рафальский Р.П., Алексеев В.А. Кинетика взаимодействия силикатов с водными растворами // Геохимия. – 1986. – № 10. – С. 1452-1463.
115. Родионова Р.И., Сидоров С.С., Федорченко В.И., Шилов В.Н. Геологическое строение и современная гидротермальная деятельность вулкана Влодавца // Современный вулканизм. Труды второго всесоюзного вулканологического совещания 3-17 сентября 1964 г. – Том I. – М: Наука, 1966. – С. 98-103.
116. Рыбин А.В., Чибисова М.В., Дегтерев А.В., Гурьянов В.Б. Вулканическая активность на Курильских островах в XXI в. // Вестник ДВО РАН. – 2017. – № 1. – С. 51-61.
117. Рычагов С.Н., Белоусов В.И., Главатских С.Ф. Северо-Парамуширская гидротермально-магматическая система: характеристика глубокого геологического разреза и модель современного минералорудообразования в ее недрах // Вулканология и сейсмология. – 2002. – № 4. – С. 3-21.
118. Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Гончаренко О.П. и др. Температурная и геолого-геохимическая модель геотермального месторождения Океанское (о. Итуруп) // Геология рудных месторождений. – 1993. – № 5. – С. 405-418.
119. Рычагов С.Н., Королева Г.П., Степанов И.И. Рудные элементы в зоне гипергенеза месторождения парогидротерм: распределение, формы миграции, источники // Вулканология и сейсмология. – 2002. – № 2. – С. 37-58.
120. Рычагов С.Н., Пушкарев В.Г., Белоусов В.И. и др. Северо-Курильское геотермальное месторождение: геологическое строение и перспективы использования // Вулканология и сейсмология. – 2004. – № 2. – С. 56-72.
121. Свирид И.Ю., Шевченко А.В., Двигало В.Н. Исследование активности вулкана Малый Семячик (Камчатка) по морфодинамическим параметрам кратера Троицкого // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2013. – № 2. – Выпуск № 22. – С. 129-143.
122. Селянгин О.Б., Брайцева О.А. Вулкан Малый Семячик / Действующие вулканы Камчатки. – М.: Наука, 1991. – С. 162-182.
123. Сидоров С.С. Месторождение термальной воды и пара Горячий пляж (о. Кунашир) // Труды СахКНИИ СО РАН. 1962. №12. С. 166-175.
124. Сидоров С.С. Геохимия гидротермальных систем Курильских островов: автореф. дис. ...канд. геол-минер. наук. – Петропавловск-Камчатский, 1965. – 27 с.
125. ^аСидоров С.С. ^а Активизация вулкана Эбеко в 1963-1964 гг. и эволюция его гидротермальной деятельности в предшествующий период // Бюллетень вулканологических станций. – 1966. – № 40. – С. 61-69.
126. ^бСидоров С.С. ^б Гидротермальная деятельность кальдеры Головнина (о-в Кунашир) // Бюллетень вулканологических станций. – 1966. – № 42. – С. 22-29.

127. ^вСидоров С.С. Термальные воды Курильских островов // Современный вулканизм. Труды второго Всесоюзного вулканологического совещания. – Том I. – М.: Наука, 1966. С. 211-218.
128. Скрипко К.А., Филькова Е.М., Храмова Г.Г. Состояние вулкана Эбеко летом 1965 г. // Бюллетень вулканологических станций. – 1966. – № 42. – С. 42-55.
129. Скрипко К.А., Филькова Е.М., Храмова Г.Г. Режим кратерного озера вулкана Эбеко в 1966 г. // Бюллетень вулканологических станций. – 1968. – № 44. – С. 52-59.
130. Слезин Ю.Б., Ковалев Г.Н., Гребзды Э.И., Чеглецова Е.А. Об активности вулкана Малый Семячик // Бюллетень вулканологических станций. – 1971. – № 47. – С. 37-39.
131. Сывороткин В.Л., Сазонова Л.В., Подгорнова С.Т. О строении вулкана Менделеева (Курильские острова) и генезисе его пород // Альманах пространство и Время. – 2012. – Т. 1. – Вып. 1.
132. Таран Ю.А., Знаменский В.С., Юрова Л.М. Геохимическая модель гидротермальных систем вулкана Баранского (о-в Итуруп, Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. – 1995. – № 4/5. – С. 95-115.
133. Таран Ю.А., Калачева Е.Г. Курильская экспедиция РНФ, июль-август 2016 г.: вплавь за летучими // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2016. № 3 (31). – С. 84-93.
134. Таран Ю.А., Покровский Б.Г., Дубик Ю.М. Изотопный состав и происхождение воды в андезитовых магмах // Доклады Академии наук СССР. – 1989. – Т. 304. – № 2. – С. 440-443.
135. Тейлор Х.П. Изотопы кислорода и водорода в гидротермальных рудных месторождениях / Геохимия гидротермальных рудных месторождений / [Отв. ред. Х.Л. Барнс]. – М: Мир, 1982. С. 200-234.
136. Фазлуллин С.М. Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): условия поступления и выноса химических элементов в бассейн реки // Вулканология и сейсмология. – 1999. – № 1. – С. 54-67.
137. Фазлуллин С.М., Батоян В.В. Донные осадки кратерного озера вулкана Головнина (их формирование и геохимия) // Вулканология и сейсмология. – 1989. – № 2. – С. 44-55.
138. Федорченко В.И., Абдурахманов А.И., Родионова Р.И. Вулканизм Курильской островной дуги: геология и петрогенез / [Отв. ред. Ю.А. Косыгин]. – М.: Наука, 1989. – 239 с.
139. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли – М.: Научный Мир, 2009. – 632 с.
140. Храмова Г.Г. Кратерно-озерные отложения: динамика формирования (на примере вулкана Эбеко) / [Отв. ред. С.И. Набоко]. – Владивосток: ДВО АН СССР, 1987. 136 с.
141. Чаплыгин И.В. Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские о-ва) / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – Москва, 2009. – 24 с.

142. Чаплыгин И.В., Таран Ю.А., Дубинина Е.О. и др. Химический состав и металлоносность магматических газов вулкана Горелый (Камчатка) // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 463. – № 1. – С. 85-89.
143. Чешко А.Л. Формирование основных типов термальных вод Курило-Камчатского региона по данным изотопных исследований (D, ^{18}O , $^3\text{He}/^4\text{He}$) // Геохимия. – 1994. – № 7. – С. 988-1001.
144. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России / [Отв. ред. Г.А. Карпов]. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.
145. Чудаев О.В. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий / [Отв. редактор И.А. Тарасенко]. – Владивосток: Дальнаука, 2017. – 152 с.
146. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35. – № 1. – С. 60-71.
147. Шевко Е.П. Физико-химическая модель формирования активных газогидротерм Камчатки и Курильских островов: автореф. дис. ... док. геол.-минер. наук. – Томск, 2018. – 38 с.
148. Agosto M., Varekamp J. The Copahue volcanic-hydrothermal system and applications for volcanic surveillance // Copahue Volcano. – Springer, 2016. – P. 199–238.
149. Aiuppa A., Allard P., D'alessandro W. et al. Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily) // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – V. 64(11). – P. 1827-1841.
150. Aiuppa A., Baker D.R., Webster J.D. Halogens in volcanic systems // Chemical Geology. 2009. V. 263. P. 1–18.
151. Aiuppa A., Fischer T.P., Plank T. et al. Along arc, inter-arc and arc-to-arc variations in volcanic gas $\text{CO}_2/\text{S}_\text{T}$ ratios reveal dual source of carbon in arc volcanism // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 168. – P. 24-47.
152. Alt J.C., Schwarzenbach E.M., Früh-Green G.L. et al. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinization and subduction metamorphism // Lithos. – 2013. – V. 178. – P. 40-54.
153. Amanda F.F., Tsuchiya N., Alviani V.N. et al. High-temperature silicified zones as potential caprocks of supercritical geothermal reservoirs // Geothermics. – 2022. – V. 105. – Art. 102475.
154. Amiotte Suchet Ph., Probst J., Ludwig W. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO_2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans // Global biogeochemical cycles. – 2003. – V. 17(2). – Art. 1038.
155. Arnorsson S., Stefansson A., Bjarnason J.O. Fluid-fluid interactions in geothermal systems // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2007. – V. 65(1). – P. 259-312.

156. Bani P., Alfianti H., Aiuppa A. et al. First study of the heat and gas budget for Sirung volcano, Indonesia // *Bulletin of Volcanology*. – 2017. – V. 79 (8). – Art. 60.
157. Bau M., Usui A., Pracejus B. et al. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan // *Chemical Geology*. – 1998. – V. 151(1-4). – P. 293-307.
158. Bégué F., Deering C.D., Gravley D.M. et al. From source to surface: Tracking magmatic boron and chlorine input into the geothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 346. – P. 141-150.
159. Belousov A., Belousova M., Auer A. et al. Mechanism of the historical and the ongoing Vulcanian eruptions of Ebeko volcano, Northern Kuriles // *Bulletin of Volcanology*. – 2021. – V. 83. – Art. 4.
160. Bernard A., Escobar C.D., Mazot A., Gatiérrez R.E. The Acid volcanic lake of Santa Ana volcano, El Salvador // *Natural hazards in El Salvador*. Boulder, Colorado. Geologist Science of America Special Paper, 2004. – V. 375. – P. 121-133.
161. Bernard R., Taran Y., Pennisi M. et al. Chloride and Boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): A model based on the existence of deep acid brine // *Applied Geochemistry*. – 2011. – V. 26(12). – P. 2064-2073.
162. Bluth G.J., Kump L.R. Lithologic and climatologic controls of river chemistry // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58(10). – P. 2341-2359.
163. Bragin I.V., Chelnokov G.A., Zharkov R.V., Kharitonova N.A. Impact of Volcanic Fluids on Water Quality, Baransky Volcano, Southern Kuriles // *Journal of Water Resource and Hydraulic Engineering*. – 2015. – V. 4(1-4). – P. 113-116.
164. Bragin I., Chelnokov G., Kharitonova N. Geochemistry of thermal springs at Baransky volcano, Southern Kuriles (Russia) // *Environmental Earth Sciences*. – 2019. – V. 78. – Art. 79.
165. Brantley S.L., Borgiatt A., Rowe G. et al. Poas volcano crater lake acts as a condenser for acid metal-rich brine // *Nature*. – 1987. – V. 330(6147). P. 470–472.
166. Brimhall G., Ghiorso M.S. Origin and ore-forming consequences of the advanced argillic alteration process in hypogene environments by magmatic gas contamination of meteoric fluids // *Economic Geology*. – 1983. – V. 78(1). – P. 73-90.
167. Burnham C.W. Magmas and hydrothermal fluids. In Barnes H.L. (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (second edition): New York, Wiley Interscience, 1979. – P. 71-136.
168. Burton M.R., Sawyer G.M., Granieri D. Deep carbon emissions from volcanoes // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2013. – V. 75(1). – P. 323-354.
169. Byrdina S., Grandis H., Sumintadireja P. et al. Structure of the acid hydrothermal system of Papandayan volcano, Indonesia, investigated by geophysical methods. // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2018. – V. 358. – P. 77-85.

170. Candela-Becerra L.J., Toyos G., Suárez-Herrera C.A. et al. Thermal evolution of the Crater Lake of Copahue Volcano with ASTER during the last quiescence period between 2000 and 2012 eruptions // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2020. – V. 392. – Art. 106752.
171. Carn S.A., Fioletov V.E., McLinden C.A. et al. A decade of global volcanic SO₂ emissions measured from space // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Art. 44095.
172. Caselli A., Agosto M., Vélez M.L. et al. The 2012 eruption / Copahue Volcano. *Active Volcanoes of the World* / Tassi F., Vaselli O., Caselli A. (Eds.). – Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. – P. 61-77.
173. Caudron C., Bernard A., Murphy S. et al. Volcano-hydrothermal system and activity of Sirung volcano (Pantar Island, Indonesia) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2018. – V. 357. – P. 186-199.
174. Caudron C., Champion R., Rouwet D. et al. Stratification at the Earth's largest hyperacidic lake and its consequences // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2017. – V. 459. – P. 28-35.
175. Caudron C., Syahbana D.K., Lecocq Th. et al. Kawah Ijen volcanic activity: a review // *Bulletin Volcanology*. – 2015. – V. 77. – Art. 16.
176. Chelnokov G. Interpretation of geothermal fluid compositions from Mendelev volcano, Kunashir, Russia // *Report of the United Nations University GTR*. – 2004. – V. 5. – P. 57-82.
177. Chiodini G., Cioni R., Guidi M. et al. Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas // *Applied Geochemistry*. – 1998. – V. 13(5). – P. 543-552.
178. Chiodini G., Liccioli C., Vaselli O. et al. The Domuyo volcanic system: An enormous geothermal resource in Argentine Patagonia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2014. – V. 274. – P. 71-77.
179. Christenson B.W. Geochemistry of fluids associated with the 1995-1996 eruption of Mt. Ruapehu, New Zealand: signatures and processes in the magmatic hydrothermal system // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97(1). – P. 1-30.
180. Christenson B.W., Reyes A.G., Young R. et al. Cyclic processes and factors leading to phreatic eruption events: Insights from the 25 September 2007 eruption through Ruapehu Crater Lake, New Zealand // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2010. – V. 191(1-2). – P. 15-32.
181. Christenson B., Tassi F. Gases in Volcanic Lake Environments / *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. / Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015. P. 125-153.
182. Christenson B.W., White S., Britten K., Scott B.J. Hydrological evolution and a chemical structure of a hyper-acid spring-lake system on Whakaari/White Island, NZ // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 346. – P. 180-211.

183. Christenson B.W., Wood C.P. Evolution of a vent hosted hydrothermal system beneath Ruapehu Crater Lake, New Zealand // *Bulletin of Volcanology*. – 1993. – V. 55. – P. 545-565.
184. Colvin A., Rose W.I., Varekamp J.C. et al. Crater lake evolution at Santa Ana Volcano (El Salvador) following the 2005 eruption // *Understanding Open-Vent Volcanism and Related Hazards: Geological Society of America Special Paper*, 2013. – V. 498. – P. 23-43.
185. Cook S., Kennedy B.M., Villeneuve M.C. Engineering geology model of the Crater Lake outlet, Mt. Ruapehu, New Zealand, to inform rim breakout hazard // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2018. – V. 350. – P. 69-83.
186. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // *Science*. – 1961. – № 133. – P. 1702-1703.
187. Craig H. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. / *Nuclear Geology on Geothermal Areas*. CNR, Pisa, 1963. – P. 17-53.
188. D'Arcy F., de Moor J., Stix J. et al. New insights into carbon isotope systematics at Poas volcano, Costa Rica // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2022. – V. 431. – Art. 107639.
189. Delmelle P., Bernard A. Geochemistry, mineralogy, and chemical modeling of the acid crater lake of Kawah Ijen Volcano, Indonesia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58(11). – P. 2445-2460.
190. Delmelle P., Bernard A. Downstream composition changes of acidic volcanic waters discharged into the Banyupahit stream, Ijen caldera, Indonesia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97. – P. 55-75.
191. Delmelle P., Bernard A. The remarkable chemistry of sulfur in hyper-acid crater lakes: a scientific tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe / *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). Springer-Verlag, 2015. – P. 239-260.
192. Delmelle P., Bernard A., Kusakabe M. et al. Geochemistry of the magmatic-hydrothermal system of Kawah Ijen volcano, East Java. Indonesia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97(1). – P. 31-53.
193. ^aDelmelle P., Henley R. W., Bernard A. Volcano-Related Lakes. Chapter 48. / *The Encyclopedia of Volcanoes*. 2015. P. 854-851.
194. ⁶Delmelle P., Henley R.W., Opfergelt S., Detienne M. Summit Acid Crater Lakes and Flank Instability in Composite Volcanoes. / *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Springer-Verlag, 2015. – P. 289-305.
195. de Moor J.M., Kern C., Avaré G. et al. A new sulfur and carbon degassing inventory for the Southern Central American Volcanic Arc: The importance of accurate time-series data sets and possible tectonic processes responsible for temporal variations in arc-scale volatile emissions // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2017. – V. 18(12). – P. 4437–4468.

196. de Moor J.M., Stix J., Avard G. et al. Insights on hydrothermal-magmatic interactions and eruptive processes at Poás volcano (Costa Rica) from high-frequency gas monitoring and drone measurements // *Geophysical Research Letters*. – 2019. – V. 46(3). – P. 1293-1302.
197. Dessert C., Dupre B., Gaillardet J. et al. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle // *Chemical Geology*. – 2003. – V. 202(3-4). – P. 257-273.
198. Dessert C., Gaillardet J., Dupre B. et al. Fluxes of high- versus low-temperature water-rock interactions in aerial volcanic areas: Example from the Kamchatka Peninsula, Russia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – V. 73(1). – P. 148-169.
199. Dessert C., Lajeunesse E., Lloret E. et al. Controls on chemical weathering on a mountainous volcanic tropical island: Guadeloupe (French West Indies) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 171. – P. 216-237.
200. Ellis A., Mahon W. *Chemistry and Geothermal Systems*. – New York: Academic Press, 1977. 392 p.
201. Ellis A.J., Willson S.H. Hot spring areas with acid-sulphate-chloride waters // *Nature*. – 1961. – V. 191. – P. 196-197.
202. Federico C., Inguaggiato S., Chacón Z. et al. Vapour discharges on Nevado del Ruiz during the recent activity: Clues on the composition of the deep hydrothermal system and its effects on thermal springs // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 346. – P. 40-53.
203. Fischer T.P. Fluxes of volatiles (H₂O, CO₂, N₂, Cl, F) from arc volcanoes // *Geochemical Journal*. – 2008. – V. 42(1). – P. 21-38.
204. Fischer T.P., Neil C., Sturchio N.C. et al. The chemical and isotopic composition of fumarolic gases and spring discharges from Galeras Volcano, Colombia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1997. – V. 77(1-4). – P. 229-253.
205. Flaathen Th.K., Gislason S.R. The effect of volcanic eruptions on the chemistry of surface waters: The 1991 and 2000 eruptions of Mt. Hekla, Iceland // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2007. – V. 164(1). – P. 293-316.
206. Fricke H., O'Neil J. The correlation between ¹⁸O/¹⁶O ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1999. – V. 170. – P. 181-196.
207. Furukawa T., Ueda A. Tamagawa hyper-acidic hot spring and phreatic eruptions at Mt. Akita-Yakeyama: Part 1. The isotopic and chemical characteristics of the hot spring water // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2021. – V. 412. – Art. 107179.
208. Gaillardet J., Dupre B., Louvat P., Allegre C.J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers // *Chemical Geology*. – 1999. – V. 159(1-4). – P. 3-30.

209. Gaillardet J., Louvat P., Lajeunesse E. Rivers from Volcanic Island Arcs: The subduction weathering factory // *Applied Geochemistry*. – 2011. – V. 26. – P. S350-S353.
210. Giggenbach W.F. The chemistry of Crater lake Mt. Ruapehu (New Zealand) during and after the active period // *New Zealand Journal Science*. – 1974. – V. 17. – P. 33-45.
211. Giggenbach W.F. Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand // *Applied Geochemistry*. – 1987. – V. 2. – P. 143-161.
212. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geothermometers // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – V. 52. – P. 2749-2765.
213. Giggenbach W.F. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin // *Earth Planet Science Letters*. – 1992. – V. 113. – P. 495-510.
214. Giggenbach W.F., Chemical composition of volcanic gases. / *Monitoring and Mitigation of Volcanic Hazards*. Scarpa R., Tilling R.I. (Eds.). – Springer-Verlag: Berlin, 1996. – P. 221-256.
215. Giggenbach W.F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (3rd edition). – New York: John Wiley, 1997. – P. 737-796.
216. Giggenbach W.F., Garcia N.P., Londono A.C. et al. The chemistry of fumarolic vapor and thermal-spring discharges from the Nevado del Ruiz volcanic-magmatic-hydrothermal system, Colombia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1990. – V. 42. – P. 13-39.
217. Giggenbach W.F., Glover R.B. The use of chemical indicators in the surveillance of volcanic activity affecting the Crater Lake on Mt Ruapehu, New Zealand // *Bulletin of volcanology*. – 1975. – V. 39. – P. 70-81.
218. Giggenbach W.F., Sheppard D.S. Variations in the temperature and chemistry of White Island fumarole discharges 1972-1985, NZ // *Geol. Surv. Bull.* – 1989. – V. 103. – P. 119-126.
219. Giggenbach W.F., Shinohara H., Kusakabe M., Ohba T. Formation of acid volcanic brines through interaction of magmatic gases, seawater, and rock within the White Island volcanic-hydrothermal system, New Zealand // *Society of Economic Geologists. Special Publication*. – 2003. – V. 10. – P. 19-40.
220. Giggenbach W.F., Stewart M.K. Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas // *Geothermics*. – 1982. – V. 11(2). – P. 71-80.
221. Giggenbach W.F., Garcia N.P., Londono A. C. et al. The chemistry of fumarolic vapor and thermal spring discharges from the Nevado del Ruiz volcanic-magmatic-hydrothermal system. Colombia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1990. V. 42. P. 13-39.

222. Hackett W.R., Houghton B.F. A facies model for a quaternary andesitic composite volcano: Ruapehu, New Zealand // *Bulletin of Volcanology*. – 1989. – V. 51. – P. 51-68.
223. Hasselle N., Montalvo F., Rouwet D. et al. The crater lake of Ilamatepec (Santa Ana) volcano, El Salvador: insights into lake gas composition and implications for monitoring // *Bulletin of Volcanology*. – 2019. – V. 81. – Art. 66.
224. Hedenquist J.W. The ascent of magmatic fluids: Eruption versus mineralization. *Fluids and Ore Deposits* // Mineralogical Association of Canada Shortcourse, Victoria, Canada. – 1995. – V. 5. – P. 263-289.
225. Hedenquist J.W., Aoki M., Shinohara H. Flux of volatiles and ore-forming metals from the magmatic hydrothermal system of Satsuma Iwojima volcano // *Geology*. – 1994. – V. 22 (7). – P. 585-588.
226. Hedenquist J.W., Arribas A., Gonzalez-Urien E. Exploration for Epithermal Gold Deposits // *Reviews in economic geology. Gold in 2000*. – 2000. – V. 13. – P. 245-277.
227. Hedenquist J.W., Lowenstern J.B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits // *Nature*. – 1994. – V. 370. – P. 519-527.
228. Hedenquist J.W., Taguchi S., Shinohara H. Features of large magmatic–hydrothermal systems in Japan: characteristics similar to the tops of porphyry copper deposits // *Resource Geology*. – 2018. – V. 68(2). – P. 164-180.
229. Hedenquist J.W., Taran Y. Modeling the Formation of Advanced Argillic Lithocaps: Volcanic Vapor Condensation Above Porphyry Intrusions // *Economic Geology*. – 2013. – V. 108. – P. 1523-1540.
230. Henley R.W., Berger B.R. Nature's refineries — Metals and metalloids in arc volcanoes // *Earth-Science Reviews*. – 2013. – V. 125. – P. 146-170.
231. Henley R.W., Ellis A.J. Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review // *Earth-Science Reviews*. – 1983. – V. 19. – P. 1-50.
232. Henley R.W., Hughes G.O. SO₂ flux and the thermal power of volcanic eruptions // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2016. – V. 324. – P. 190–199.
233. Hernández P.A., Nogami K., Padrón E. et al. Hydrochemical and Hydroacoustic Investigation of the Yugama Acid Crater Lake, Kusatsu- Shirane, Japan // *Frontiers in Earth Science*. – 2021. – V. 9. – Art. 741795.
234. Hilton D.R., Fischer T.P., Marty B. Noble gases and volatile recycling at subduction zones // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2002. V. 47(1). – P. 319-370.
235. Hirabayashi J., Mizuhashi M. The discharge rate of volatiles from Kusatsu-Shirane volcano, Japan // *Report of 4th Joint Observation of Kusatsu-Shirane Volcano*. – 2004. – P. 167-174 (in Japanese).

236. Hirota T., Yokoyama E., Wake T., Sakuma T. Investigation of hot springs in Kamifurano-cho, Kamikawa sub-prefecture, central Hokkaido // Report Geological Survey of Hokkaido. – 1978. – V. 50. – P. 57-70.
237. Hurst A.W., Dibble R.R. Bathymetry, heat output and convection in Ruapehu crater lake, New Zealand // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1981. – V. 9(2-3). – P. 215-236.
238. Hurst A.W., Bibby H.M., Scott B.J., McGuinness M.J. The heat source of Ruapehu Crater Lake; deductions from the energy and mass balances // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1991. – V. 46(1-2). – P. 1-20.
239. Hurst A.W., Vandemeulebrouck J. Acoustic noise and temperature monitoring of the crater lake of Mount Ruapehu Volcano // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1996. – V. 71(1). – P. 45-51.
240. Hurst T., Chistenson B., Cole-Baker J. Use of a weather buoy to derive improved heat and mass balance parameters for Ruapehu Crater Lake // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2012. V. 235–236. P. 23–28.
241. Hurst T., Hashimoto T., Terada A. Crater Lake energy and mass balance / Volcanic Lakes. Advances in Volcanology. Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Springer-Verlag, 2015. – P. 307-322.
242. Hurwitz S., Lowenstern J., Heasler H. Spatial and temporal geochemical trends in the hydrothermal system of Yellowstone National Park; interferences from river solute fluxes // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2007. – V. 162(3-4). – P. 149-171.
243. Hurwitz S., Ewans W., Lowenstern J., River solute flux reflecting active hydrothermal chemical weathering of the Yellowstone Plateau volcanic field, USA // Chemical Geology. 2010. V. 276. P. 331-343.
244. Ingebritsen S.E., Galloway D.L., Colvard E.M. et al. Time-variation of hydrothermal discharge at selected sites in the western United States: Implications for monitoring // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2001. – V. 111(1-4). – P. 1-23.
245. Inguaggiato C., Burbano V., Rouwet D., Garzon G. Geochemical processes assessed by rare Earth elements fractionation at «Laguna Verde» acidic-sulphate crater lake (Azufra volcano, Colombia) // Applied Geochemistry. – 2017. – V. 79. – P. 65-74.
246. Inguaggiato C., Censi P., Zuddas P. et al. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia) // Chemical Geology. – 2015. – V. 417. – P. 125-133.
247. Inguaggiato C., Iñiguez E., Peiffer L. et al. REE fractionation during the gypsum crystallization in hyperacid sulphate-rich brine: the Poás Volcano crater lake (Costa Rica) exploited as laboratory // Gondwana Research. – 2018. – V. 59. – P. 87-96.

248. ^aInguaggiato C., Pappaterra S., Peiffer L. et al. Mobility of REE from a hyperacid brine to secondary minerals precipitated in a volcanic hydrothermal system: Kawah Ijen crater lake (Java, Indonesia) // *Science of The Total Environment*. – 2020. – V. 740. – Art. 140133.
249. ⁶Inguaggiato C., Pérez García M., Meza Maldonado L. et al. Precipitation of secondary minerals in acid sulphate-chloride waters traced by major, minor and rare earth elements in waters: The case of Puracé volcano (Colombia) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2020. – V. 407. – Art. 107106.
250. Inguaggiato S., Cardellini C., Taran Y., Kalacheva E. The CO₂ flux from hydrothermal systems of the Karymsky volcanic Centre, Kamchatka // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 346. – P. 1-9.
251. Ishikawa H., Ohba T., Fujimaki H. Sr isotope diversity of hot spring and volcanic lake waters from Zao volcano, Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2007. – V. 166(1). – P. 7-16.
252. Iwasaki I., Ozawa T., Genesis of sulfate in acid hot spring // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1960. – V. 33. – P. 1018-1019.
253. Iwasaki I., Ozawa T., Yoshida M. Differentiation of Volcanic Emanation around the Boiling Point of Water in Geothermal Regions in Japan // *Bulletin of Volcanology*. – 1966. – V. 29. – P. 517-527.
254. Jácome Paz M.P., Taran Y., Inguaggiato S., Collard N. CO₂ flux and chemistry of El Chichón crater lake (México) in the period 2013–2015: Evidence for the enhanced volcano activity, // *Geophysiological Research Letters*. – 2016. – V. 43(1). – P. 127-134.
255. Japan Meteorological Agency. National catalogue of the active volcanoes in Japan (the 4th edition). 2013. https://www.data.jma.go.jp/vois/data/tokyo/STOCK/souran_eng/menu.htm
256. Jarrard R.D. Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2003. – V. 4(5). – Art. 8905.
257. Jago S., Dasgupta R. Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust: Experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – V. 110. – P. 106–134.
258. Jones M.T., Hembury D.J., Palmer M.R. et al. The weathering and element fluxes from active volcanoes to the oceans: a Montserrat case study // *Bulletin of Volcanology*. 2011. V. 73 (3). P. 207-222.
259. Jonsson J., Persson P., Sjöberg S., Lovgren L. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties // *Applied Geochemistry*. – 2005. – V. 20(1). – P. 179-191.
260. Kagoshima T., Sano Y., Takahata N. et al. Sulfur geodynamic cycle // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – Art. 8330.

261. Kalacheva E. Processes Responsible of Variations in the $\delta^{18}\text{O}$ – δD values of Thermal Waters from the Kuril Islands (Russia) // E3S Web Conf. 2019, V. 98. Art. 12008.
262. Kalacheva E., Kotenko T., Voloshina E. Chemical weathering fluxes from Paramushir volcanic Island (Kuril Island arc, Russia) // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 98. – Art. 08007.
263. 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.
264. 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.
265. Kalacheva E., Taran Y., Kotenko T. et al. 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.
266. Kamada M. Volcanoes and geothermy of Satsuma-Iwojima, Kagoshima prefecture // Japan Geothermal Association Journal. – 1964. – V. 3. – P. 1-20 (in Japanese).
267. Kelemen P.B., Manning C.E. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2015. – V. 112(30). P. E3997-E4006.
268. Kempter K.A., Benner S., Williams S.N. Rinco'n de la Vieja Volcano, Guanacaste province, Costa Rica: geology of the southwestern flank and hazards implications // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1996. – V. 71(2-4). – P. 109-127.
269. Kempter K.A., Rowe G.L. Leakage of Active Crater lake brine through the north flank at Rincón de la Vieja volcano, northwest Costa Rica, and implications for crater collapse // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2000. – V. 97(1-4). – P. 143-159.
270. Kerrick D.M., Connolly J.A. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle // Nature. – 2001. – V. 411. – P. 293-296.
271. Kikawada Y. Acid Rivers in Volcanic Regions and Efforts to Improve Their Water Quality // Journal of Geography. – 2022. – V. 31(6). P. 625-645.
272. Kikawada Y., Oi T., Honda T. et al. Lanthanoid abundances of acidic hot spring and crater lake waters in the Kusatsu-Shirane volcano region, Japan // Geochemical Journal. – 1993. – V. 27(1). – P. 19-33.
273. Kikawada Y., Kawai S., Shimada K., Oi T. Arsenic Originating in Kusatsu Hot Springs, Gunma, Japan, and Arsenic Pollution Status of Kusatsu Rivers // Journal of Disaster Research. – 2008. – V. 3(4). – P. 261-269.

274. Kikawada Y., Fukai M., Oi T. Specific REE patterns observed in sulfurous hot springs from a hydrothermal alteration area in Manza, Japan // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2013. – V. 7. – P. 428-431.
275. Kikawada Y., Or T., Ohsaka J. Long-term change in water chemistry of major hot springs in the Manza area, Gunma, Japan // *The Geochemical Society of Japan. Chikyukagaku (Geochemistry)*. – 2002. – V. 36. – P. 35-49. (in Japanese).
276. Kikawada Y., Ono T., Koji O et al. Chemical geothermometry studies on a geothermal system in Manza hot springs near Kusatsu-Shirane volcano, Japan // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2017. – V. 17. – P. 253-256.
277. Kilgour G., Manville V., Della Pasqua F. et al. The 25 September 2007 eruption of Mount Ruapehu, New Zealand: Directed ballistics, surtseyan jets, and ice-slurry lahars // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2010. – V. 191. – P. 1-14.
278. Kimbara K., Sakaguchi K. Geology, distribution of hot springs and hydrothermal alteration zones of major geothermal areas in Japan // *Report of Geological Survey of Japan*. – 1989. – V. 270. – 482 p.
279. Kiyosu Y. Isotopic composition of acid sulphate-chloride waters and volcanic steam from some volcanoes in northeastern Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1985. – V. 26. – P. 25-36.
280. Kiyosu Y., Kurahashi M. Origin of sulfur species in acid sulfate-chloride thermal waters, northeastern Japan // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1983. – V. 47(7). – P. 1237-1245.
281. Kiyosu Y., Kurahashi M. Isotopic geochemistry of acid thermal waters and volcanic gases from Zao volcano in Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1984. – V. 21. – P. 313-331.
282. Kusakabe M., Komoda Y. Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide at hydrothermal temperatures // *Geological Survey of Japan Report*. – 1992. – V. 279. – P. 93-96.
283. Kusakabe M., Komoda Y., Takano B., Abiko T. Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: implications for the $\delta^{34}\text{S}$ variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97. – P. 287-307.
284. Laiolo M., Coppola D., Barahona F. et al. Evidences of volcanic unrest on high-temperature fumaroles by satellite thermal monitoring: The case of Santa Ana volcano, El Salvador // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 340. – P. 170-179.

285. Lewis A.J., Komninou A., Yardley B.W., Palmer M.R. Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62(4). – P. 657-663.
286. Lewis A.J., Palmer M.R., Sturchio N.C., Kemp A.J. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid sulfate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – V. 61(4). – P. 695-706.
287. Mandon C.L., Seward T.M., Christenson B.W. Volatile transport of metals and the Cu budget of the active White Island magmatic-hydrothermal system, New Zealand // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2020. – V. 398. – Art. 106905.
288. Manville V. Volcano-hydrologic hazards from volcanic lakes. / *Volcanic Lakes*. Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Berlin: Springer Heidelberg, 2015. – P. 21-71.
289. Martínez M., Fernandez, E., Valdes J. et al. Chemical evolution and volcanic activity of the active crater lake of Poa's volcano, Costa Rica, 1993-1997 // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97(1-4). – P. 127-141.
290. Mason E., Edmonds M., Turchyn A.V. Remobilization of crustal carbon may dominates volcanic arc emissions // *Science*. – 2017. – V. 357(6348). – P. 290-294.
291. Massey C.I., Manville V., Hancox G.H. et al. Out-burst flood (lahar) triggered by retrogressive landsliding, 18 March 2007 at Mt Ruapehu, New Zealand—a successful early warning // *Landslides*. – 2010. – V. 7. – P. 303-315.
292. Matsubaya O. Two geothermal systems of volcanic and meteoric origins within the same area in Hachimantai, Akita, Japan // *Water-rock interaction-8. Proceedings of the 8th International Symposium on Water-Rock Interaction*. – Rotterdam: A.A. Balkema, 1995. – P. 519-522.
293. Matsubaya O., Sakai H., Ueda A., Satake H. Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems // *Geochemical Journal*. – 1973. – V. 7(3). – P. 123-151.
294. Matsubaya O., Sakai H., Ueda A. Stable isotope study of the Atosanupuri-Kawayu geothermal system, Eastern Hokkaido, Japan // *Geothermics*. – 1983. – V. 12(2-3). P. 241-245.
295. Mazot A., Bernard A., Sutawidjaja I.S. Hydrothermal system of the Papandayan Volcano, West Java, Indonesia and its geochemistry evolution of thermal water after the November 2002 eruption // *Journal Geologi Indonesia*. – 2007. – V. 2(1). – P. 15-29.
296. Mazot A., Bernard A., Inguaggiato S. et al. Chemical evolution of thermal waters and changes in the hydrothermal system of Papandayan volcano (West Java, Indonesia) after the November 2002 eruption // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2008. – V. 178(2). – P. 276-286.

297. McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. – 1995. – V. 120(3-4). – P. 223-253.
298. Melnikov D.V., Gavrilenko G.M., Ovsiannikov A.A. Conditions of the thermal acid lake of the active crater of Gorely volcano (Kamchatka, Russia) as a medium-term precursors of its next eruption // *IAVCEI. General Assembly 2008. Reykjavik, Iceland*. P. 90.
299. Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rock estimated from river dissolved loads // *American Journal of Science*. – 1987. – V. 287(5). – P. 401-428.
300. Meza Maldonado L.F., Inguaggiato S., Jaramillo M.T. et al. Volatiles and energy released by Puracé volcano // *Bulletin of Volcanology*. – 2017. – V. 79. – Art. 84.
301. Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989. – V. 53(3). – P. 745-750.
302. Miyabuchi Y., Terada A. Subaqueous geothermal activity revealed by lacustrine sediments of the acidic Nakadake crater lake, Aso Volcano, Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2009. V. 187(1-2). – P. 140-145.
303. Murphy S., Wright R., Rouwet D. Color and temperature of the crater lakes at Kelimutu volcano through time // *Bulletin of Volcanology*. – 2018. – V. 80. – Art. 2.
304. Muto N., Matsubaya O. Origin and geochemical variation of geothermal water in the Tamagawa Hot Spring area, Akita, Japan // *Chikyukagaku (Geochemistry)*. – 2002. – V. 36. – P. 81-88 (in Japanese with English abstract).
305. Neuman van Padang M. Catalogue of the Active Volcanoes of the World: Indonesia. – 1951. – V. 1. – P. 1-271.
306. Nishi Y., Ban M., Takebe M. et al. Structure of the shallow magma chamber of the active volcano Mt. Zao, NE Japan: Implications for its eruptive time scales // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2019. – V. 371. – P. 137-161.
307. Nogami K., Yoshida M., Oosaka J. Chemical Composition of Discolored Seawater around Satsuma-Iwojima, Kagoshima, Japan // *Bulletin of the Volcanological Society of Japan*. – 1993. – V. 38(3). – P. 71-77.
308. Ohba T., Hirabayashi J., Nogami K. Water, heat and chlorine budget of the crater lake, Yugama at Kusatsu-Shirane volcano, Japan // *Geochemical Journal*. – 1994. – V. 28(3). – P. 217-231.
309. Ohba T., Hirabayashi J., Nogami K. D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of water in the crater lake at Kusatsu-Shirane volcano, Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97. – P. 329-346.
310. Ohba T., Hirabayashi J., Nogami K. Temporal changes in the chemistry of lake water within Yugama Crater, Kusatsu-Shirane Volcano, Japan: Implications for the evolution of the magmatic

- hydrothermal system // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2008. – V. 178(2). – P. 131-144.
311. Ohba T., Yaguchi M., Nishino K. et al. Time Variation in the Chemical and Isotopic Composition of Fumarolic gasses at Kusatsu-Shirane Volcano, Japan // *Frontiers in Earth Science*. – 2019. – V. 7. – Art. 249.
312. Ohsawa S., Saito T., Yoshikawa S. et al. Color change of lake water at the active crater lake of Aso volcano, Yudamari, Japan: is it in response to change in water quality induced by volcanic activity // *Limnology*. – 2010. – V. 11. – P. 207-215.
313. Palmer S., van Hinsberg V., McKenzie J., Yee S. Characterization of acid river dilution and associated trace element behavior through hydrogeochemical modeling: A case study of the Banyu Pahit River in East Java, Indonesia // *Applied Geochemistry*. – 2011. – V. 26(11). – P. 1802-1810.
314. Pappaterra S., Inguaggiato C., Rouwet D. et al. Rare Earth Elements Variations in a Hyperacid Crater Lake and Their Relations With Changes in Phreatic Activity, Physico-Chemical Parameters, and Chemical Composition: The Case of Poás Volcano (Costa Rica) // *Frontiers in Earth Science*. – 2022. – V. 9. – Art. 716970.
315. Pappaterra S., Inguaggiato C., Rouwet D. et al. Fluid-mineral dynamics at the Rincón de la Vieja volcano-hydrothermal system (Costa Rica) inferred by the study of major, minor and rare earth elements in the hyperacid crater lake // *Frontiers in Earth Science*. – 2023. – V. 11. – Art. 1197568.
316. Pasternack G., Varekamp J.C. The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores Indonesia // *Geochemical Journal*. – 1994. – V. 28(3). – P. 243-262.
317. Pasternack G., Varekamp J.C. Volcanic lake systematics I. Physical constraints // *Bulletin of Volcanology*. – 1997. – V. 58. – P. 528-538.
318. Peiffer L., Taran Y., Lounejeva E. et al. Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano–hydrothermal system (México) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr and REE // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2011. – V. 205(3-4). – P. 55-66.
319. Peiffer L., Rouwet D., Taran Y. Fluid geochemistry of El Chichón volcano-hydrothermal system / *Volcanoes of the World: Active Volcanoes of Chiapas (Mexico): El Chichón and Tacaná*. Scolamacchia T., Macías J.L. (Eds.). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2015. – P. 77-95.
320. Peiffer L., Collard N., Inguaggiato C. et al. Water-rock exchange of Sr isotopes evaluated through a reactive transport model: Application to the El Chichón hydrothermal system // *Chemical Geology*. – 2022. – V. 613. – Art. 121149.
321. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediments and its consequences for the crust and the mantle // *Chemical Geology*. 1998. V. 145. P. 325–394.
322. Pokrovsky O.S., Schott J., Kudryavtzev D.I., Dupré B. Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – V. 69(24). – P. 5659-5680.

323. Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Bychkov A.Y. Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors. / *Thermodynamics of geothermal fluids. Reviews in mineralogy and geochemistry.* – 2013. – V. 76. – P. 165-218.
324. Poorter R., Varekamp J., Van Bergen M. et al. The Sirung volcanic boiling spring: an extreme chloride-rich, acid brine on Pantar (Lesser Sunda Islands, Indonesia) // *Chemical Geology.* – 1989. – V. 76(3-4). – P. 215-228.
325. Rad S.D., Allegre C.J., Louvat P. Hidden erosion on volcanic islands // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2007. – V. 262(1-2). – P. 109-124.
326. Rad S., Rive K., Allegre C. Weathering regime associated with subsurface circulation on volcanic islands // *Aquatic Geochemistry.* – 2011. – V. 17. – P. 221-241.
327. Rad S., Rivé K., Vittecoq B. et al. Chemical weathering and erosion rates in the Lesser Antilles: An overview in Guadeloupe, Martinique and Dominica // *Journal of South American Earth Sciences.* – 2013. – V. 45. – P. 331-344.
328. Reed M.H. Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluids composition. In Barnes H.L. (Eds.) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd Ed. – New York: Willey, 1997. – P. 303-366.
329. 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 // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. V. 1479–1492.
330. Rivé K., Gaillardet J., Agrinier P., Rad S. Carbon isotopes in the rivers from the Lesser Antilles: origin of the carbonic acid consumed by weathering reactions in the Lesser Antilles // *Earth Surface Processes and Landforms.* – 2013. – V. 38(9). – P. 1020-1035.
331. Rodríguez A., van Bergen M.J. Volcanic hydrothermal systems as potential analogues of Martian sulphate-rich terrains // *Netherlands Journal of Geosciences.* – 2016. – V. 95(2). – P. 153-169.
332. Rose W. Scavenging of volcanic aerosol by ash: Atmospheric and volcanologic implications // *Geology.* – 1977. – V. 5(10). – P. 621-624.
333. Rouwet D., Hidalgo S., Joseph E.P. González-Ilama G. Fluid Geochemistry and Volcanic Unrest: Dissolving the Haze in Time and Space. In: Gottsmann J., Neuberg J., Scheu B. (eds). – *Volcanic Unrest. Advances in Volcanology.* – Springer, 2017. – P. 221-239.
334. Rouwet D., Mora Amador L.A., Sandri L. et al. 39 Years of Geochemical Monitoring of Laguna Caliente Crater Lake, Poás: Patterns from the Past as Keys for the Future / *Poás Volcano, Active Volcanoes of the World*, 2019. Tassi F. et al. (Eds.). Springer, Cham, 2019. P. 213-233.
335. Rouwet D., Ohba T. Isotope Fractionation and HCl Partitioning During Evaporative Degassing from Active Crater Lakes. / *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology.* Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Springer-Verlag, 2015. P. 179-200.

336. Rouwet D., Tassi F., Mora-Amador R. et al. Past, present and future of volcanic lake monitoring // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2014. – V. 272. – P. 78-97.
337. Rouwet D., Taran Y., Inguaggiato S. et al. Hydrochemical dynamics of the «lake–spring» system in the crater of El Chichón volcano (Chiapas, Mexico) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2008. – V. 178(2). – P. 237-248.
338. Rouwet D., Taran Y.A., Varley N.R. Dynamics and mass balance of El Chichón crater lake, Mexico // *Geofísica Internacional*. – 2004. – V. 43(3). – P. 427-434.
339. Rowe G.L., Brantley S.L., Fernandez J.F., Borgia A. The chemical and hydrologic structure of Poas Volcano, Costa Rica // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1995. – V. 64(3-4). – P. 233-267.
340. Rowe G., Ohsawa S., Takano B. et al. Using crater lake chemistry to predict volcanic activity at Poas volcano, Costa Rica // *Bulletin of Volcanology*. – 1992. – V. 54. – P. 494-503.
341. Ruíz P., Mana S., Gazel E. et al. Geochemical and Geochronological Characterisation of the Poas Stratovolcano Stratigraphy / Poás Volcano. Active Volcanoes of the World, 2019. Tassi F. et al. (Eds.). Springer, Cham, 2019. P. 13-44.
342. Sakai H., Matsubaya O. Stable isotopic studies of Japanese geothermal systems // *Geothermics*. – 1977. – V. 5(1-4). – P. 97-124.
343. Sakamoto H. Research on the chemical composition of Satsuma Iwo-Jima hot spring // *Nature of Kagoshima*. – 2015. – V. 41. – P. 295-306 (in Japanese).
344. Sanada T., Takamatsu N., Yoshiike Y. Geochemical interpretation of long-term variations in rare earth element concentrations in acidic hot spring waters from the Tamagawa geothermal area, Japan // *Geothermics*. – 2006. – V. 35(2). – P. 141-155.
345. Sasaki M. Classification of water types of acid hot-spring waters in Japan // *Journal of the Geothermal Research Society of Japan*. – 2018. – V. 40(4). – P. 235-243.
346. Sasaki M., Tsuchiya N. Geochemical modeling of a volcano-centered acidic geothermal fluid: Case study at Tamagawa hot spring, NE Japan // *Geothermics*. – 2023. – V. 114. – Art. 102788.
347. Sato H., Ishiyama D., Mizuta T. et al. Geochemical characteristics of thermal waters and precipitates in Tamagawa hot spring area, Akita, Japan // *Resource Geology*. – 2010. – V. 60(1). – P. 15-24.
348. Schaefer L. N., Kennedy B.M., Villeneuve M.S. et al. Stability assessment of the Crater Lake/Te Wai-ā-moe overflow channel at Mt. Ruapehu (New Zealand), and implications for volcanic lake break-out triggers // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2018. – V. 358. – P. 31-44.
349. Schmidt M.W., Poli S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1998. – V. 163(1-4). – P. 361-379.

350. Schopka H.H., Derry L.A., Arcilla C.A. Chemical weathering, river geochemistry and atmospheric carbon fluxes from volcanic and ultramafic regions on Luzon Island, the Philippines // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75(4). – P. 978-1002.
351. Scott K.M. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, Northwest Queensland, Australia // *American Mineralogist*. – 1987. – V. 72. – P. 178-187.
352. Scott S., Driesner T., Weis P. Geologic controls on supercritical geothermal resources above magmatic intrusions // *Nature Communication*. – 2015. – V. 6. – Art. 7837.
353. Shevko E.P., Bortnikova C.B., Abrosimova N.A. et al. Trace elements and minerals in fumarolic Sulfur: The case of Ebeco volcano, Kurils // *Geofluids*. – 2018. – Art. 4586363.
354. Shinohara H. A new technique to estimate volcanic gas composition: plume measurements with a portable multi-sensor system // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2005. – V. 143(4). – P. 319-333.
355. Shinohara H. Volatile flux from subduction zone volcanoes: Insights from a detailed evaluation of the fluxes from volcanoes in Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2013. – V. 268. – P. 46-63.
356. Shinohara H., Giggenbach W.F., Kazahya K., Hedenquist J.W. Geochemistry of volcanic gases and hot springs of Satsuma-Iwojima, Japan; Following Matsuo // *Geochemical Journal*. – 1993. – V. 27(4-5). – P. 271-285.
357. Shinohara H., Yoshikawa S., Miyabuchi Y. Degassing Activity of a Volcanic Crater Lake: Volcanic Plume Measurements at the Yudamari Crater Lake, Aso Volcano, Japan / *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Springer-Verlag, 2015. – P. 201-217.
358. Shinohara H., Yokoo A., Kazahaya R. Variation of volcanic gas composition during the eruptive period in 2014–2015 at Nakadake crater, Aso volcano, Japan // *Earth, Planets and Space*. – 2018. – V. 70. – Art. 151.
359. Sriwana T., van Bergen M.J., Sumarti S. et al. Volcanogenic pollution by acid water discharges along Ciwidey River, West Java (Indonesia) // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1998. – V. 62(1-3). – P. 161-182.
360. Sriwana T., van Bergen M.J., Varekamp J.C. Geochemistry of the acid Kawah Putih lake, Patuha Volcano, West Java, Indonesia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97(1-4). – P. 77-104.
361. Stimac J., Goff F., Goff C.J. Intrusion-related geothermal systems / *The encyclopedia of volcanoes*. Sigurdsson H., Houghton B., McNutt S. et al. (Eds.). Academic Press, 2015. – P. 799-822.
362. Stix J., de Moor J.M. Understanding and forecasting phreatic eruptions driven by magmatic degassing // *Earth Planets and Space*. – 2018. – V. 70. Art. 83.

363. Straub S.M., Layne G.D. The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67(21). – P. 4179-4203.
364. Sturchio N.C., Williams S.N. Variations in chemistry of acid-sulfate-chloride springs at Nevado del Ruiz Volcano, Colombia: November 1985 through December 1988 // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1990. – V. 42(1-2). – P. 203-210.
365. ³Sturchio N.C., Williams S.N., Gareia P.N., Lodofio C.A. The hydrothermal system of Nevado del Ruiz volcano, Colombia // *Bulletin of Volcanology*. – 1988. – V. 50. – P. 399-412.
366. ⁶Sturchio N.C., Williams S.N., Sano Y. The hydrothermal system of Volcan Purace, Colombia // *Bulletin of Volcanology*. – 1988. – V. 55. – P. 289-296.
367. Symonds R.B., Gerlach T.M., Reed M.H. Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2001. – V. 108(1-4). – P. 303-341.
368. Symonds R.B., Rose W.I., Bluth G.J.S., Gerlach T.M., Volcanic-gas studies: methods, results, and applications. // *Volatiles in Magmas. Reviews in Mineralogy*. – 1994. – V. 30. – P. 1-66.
369. Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems; Calculation method, thermochemical data and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens // *American Journal of Science*. – 1993. – V. 293(8). – P. 758-864.
370. Takahashi R., Okazaki N., Tamura M. et al. The interaction of volcanic gas and deep magmatic fluid with shallow aquifers at Tokachidake volcano, Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2019. – V. 388. – Art. 106678.
371. Takahashi R., Shibata T., Murayama Y. et al. Temporal changes in thermal waters related to volcanic activity of Tokachidake Volcano, Japan: implications for forecasting future eruptions // *Bulletin of Volcanology*. – 2015. – V. 77. – Art. 2.
372. Takano B., Fazlullin S. Preliminary investigation of Maly Semyachik volcano, Kamchatka // *IWGCL Newsletter*. – 1994. – V. 7. – P. 3-7.
373. 527.Takano B., Fazlullin S., Delmelle P. Analytical laboratory comparison of major and minor constituents in an active crater lake // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97(1-4). – P. 497-508.
374. Takano B., Matsuo M., Suzuki K. et al. Bathymetry and chemical investigation of crater lake at Maly Semiachik Volcano, Kamchatka // *Water-rock interection-9*. – 1995. – P. 47-49.
375. Takano B., Saitoh H., Takano E. Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan // *Geochemical Journal*. – 1994. – V. 28(3). – P. 199-216.

376. Takano B., Suzuki K., Sugimori K. et al. Bathymetric and geochemical investigation of Kawah Ijen Crater Lake, East Java, Indonesia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2004. – V. 135(4). – P. 299-329.
377. Tamburello G., Agosto M., Caselli A. et al. Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013–2014 // *JGR Solid Earth*. – 2015. – V. 120(9). – P. 6071-6084.
378. Taran Y.A. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of the Kamchatka–Kuril subduction zone // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – V. 73(4). – P. 1067-1094.
379. Taran Y.A., Bernard A., Gavilanes J.-C. et al. Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas–atmosphere interaction. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2001. – V. 108(1-4). – P. 245-264.
380. Taran Y., Fischer P., Pokrovsky B. et al. Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico // *Bulletin of Volcanology*. – 1998. – V. 59. –P. 436-449.
381. Taran Y.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A. et al. Geochemistry of magmatic gases of Kudryavy volcano, Iturup. Kuril islands // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59(90). – P. 1749-1761.
382. Taran Y., Kalacheva E. Role of hydrothermal flux in the volatile budget of subduction zone: Kuril arc, northwest Pacific // *Geology*. – 2019. – V. 47(1). – P. 87-90.
383. 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.
384. 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.
385. Taran Y., Kalacheva E. Seawater-rock interaction at Ushishir volcano-hydrothermal system, Kuril Islands // *E3S Web Conf*. 2019. – V. 98. – Art. 01049.
386. Taran Y., Kalacheva E., Dvigalo B. et al. Evolution of the crater lake of Maly Semyachik volcano, Kamchatka (1965-2020) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2021. – V. 418. – Art. 107351.
387. 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.
388. Taran Y.A., Peiffer L. Hydrology, hydrochemistry and geothermal potential of El Chichón volcano-hydrothermal system, Mexico // *Geothermics*. – 2009. – V. 38(4). – P. 370-378.

389. Taran Y.A., Pilipenko V.P., Rozhkov A.M., Vakin E.A. A geochemical model for fumaroles of the Mutnovsky volcano, Kamchatka, USSR // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 1992. V. 49(3-4). – P. 269–283.
390. Taran Y.A., Rouwet D. Estimating thermal inflow to El Chichón crater lake using the energy-budget, chemical and isotope balance approaches // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2008. 175, 472-481.
391. Taran Y., Rouwet D., Inguaggiato S., Aiuppa A. Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichón volcano, Mexico: implications for monitoring of the volcanic activity // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2008. – V. 178(2). – P. 224-236.
392. Taran Y., Zelenski M. Systematics of water isotopic composition and chlorine content in arc-volcanic gases / *The Role of Volatiles in the Genesis, Evolution and Eruption of Arc Magmas*. (Eds.: Zellmer G.F. et al.) / Geological Society, London, Special Publication. 2015. – V. 410. – P. 237-262.
393. Taran Y., Zelenski M., Chaplygin I. et al. 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.
394. Tardani D., Roulleau E., Pinti D. et al. Structural control on shallow hydrogeochemical processes at Caviabue-Copahue Volcanic Complex (CCVC), Argentina // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2021. – V. 414. – Art. 107228.
395. Tassi F., Vaselli O., Capaccioni B. et al. The hydrothermal-volcanic system of Rincon de la Vieja volcano (Costa Rica): A combined (inorganic and organic) geochemical approach to understanding the origin of the fluid discharges and its possible application to volcanic surveillance // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2005. – V. 148(3-4). – P. 315-333.
396. Tassi F., Vaselli O., Fernandez E. et al. Morphological and geochemical features of crater lakes in Costa Rica: An overview // *Journal of Limnology*. – 2009. – V. 68(2). – P. 193-205.
397. Terada A., Hashimoto T., Kagiya T. A water flow model of the active crater lake at Aso volcano, Japan: fluctuations of magmatic gas and groundwater fluxes from the underlying hydrothermal system // *Bulletin of Volcanology*. – 2012. – V. 74. – P. 641-655.
398. Terada A., Yaguchi M., Ohba T. Quantitative Assessment of Temporal Changes in Subaqueous Hydrothermal Activity in Active Crater Lakes During Unrest Based on a Time-Series of Lake Water Chemistry // *Frontiers in Earth Science*. – 2022. – V. 9. – Art. 740671.
399. Tsuchiya N., Yamada R., Uno M. Supercritical geothermal reservoir revealed by a granite-porphyry system // *Geothermics*. – 2016. – V. 63. – P. 182-194.
400. Ueda A., Tanaka T., Kusakabe M., Furukawa T. Tamagawa hyper-acidic hot spring and phreatic eruptions at Mt. Akita-Yakeyama Volcano: Part 2. Secular variations of SO₄/Cl ratios and their

- relationship to the phreatic eruptions // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2021. – V. 414. – Art. 107242.
401. Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // *Science*. – 1995. – V. 268(5212). – P. 858-861.
402. van Hinsberg V., Berlo K., Lowenstern J., An Experimental Investigation of Interaction between Andesite and Hyperacidic Volcanic Lake Water // *Minerals*. – 2020. – V. 10(2). – Art. 96.
403. van Hinsberg V., Berlo K., Sumarti S. et al. Extreme alteration by hyperacidic brines at Kawah Ijen volcano, East Java, Indonesia: II: Metasomatic imprint and element fluxes // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2010. – V. 196(3-4). – P. 169-184.
404. van Hinsberg V.; Vigouroux N.; Palmer S. et al. Element flux to the environment of the passively degassing crater lake hosting Kawah Ijen volcano, Indonesia, and implications for estimates of the global volcanic flux // *Geological Society, London, Special Publications*. – 2015. – V. 437. – P. 9-34.
405. Varekamp J. Copahue Volcano: A modern terrestrial analog for the opportunity landing site? // *Eos*. – 2004. – V. 85(41). – P. 401-407.
406. Varekamp J.C. The chemical composition and evolution of volcanic lakes // *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Springer-Verlag, 2015. – P. 93-123.
407. Varekamp J.C., de Moor J.M., Merrill M.D. et al. Geochemistry and isotopic characteristics of the Cavihue-Copahue volcanic complex, Province of Neuquén, Argentina / Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°–39°S lat). Kay S.M., Ramos V.A. (Eds.). Geological Society of America. Special Paper 407, 2006. P. 317-342.
408. Varekamp J.C., Herman S., Ouimette A. et al. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina // *Applied Geochemistry*. – 2009. – V. 24(2). – P. 208-220.
409. Varekamp J.C., Kreulen R. The stable isotope geochemistry of volcanic lakes: examples from Indonesia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97. – P. 309–327.
410. Varekamp J.C., Ouimette A.P., Herman S.W. et al. Hydrothermal element fluxes from Copahue, Argentina: a «beehive» volcano in turmoil // *Geology*. – 2001. – V. 29. – P. 1059–1062.
411. Varekamp J.C., Pasternack G.B., Rowe G.L. Volcanic lake systematics II. Chemical constraints // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – V. 97(1-4). – P. 161-179.
412. Varekamp J.C., Thomas E. Volcanic and anthropogenic contributions to global weathering budgets // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1998. – V. 62. P. 149–159.
413. Volcanic Lakes. *Advances in Volcanology* / Rouwet D., Christenson B., Tassi F., Vandemeulebrouck J. (Eds.). – Springer-Verlag, 2015. – 534 p.

414. Wallace P.J. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusions and volcanic gas data // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2005. – V. 140(1-3). – P. 217-240.
415. Walter T.R., Belousov A., Belousova M. et al. The 2019 eruption dynamics and morphology at Ebeko volcano monitored by Unoccupied Aircraft Systems (UAS) and field stations // *Remote Sens*. – 2020. – V. 12. – Art. 1961.
416. White D.E. Thermal waters of volcanic origin // *Bulletin of the Geological Society of America*. – 1957. – V. 68(12). – P. 1637-1658.
417. Wood S.A. The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters // *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth*. – 2003. – V. 10. – P. 133-158.
418. Wood S.A. Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2006. – V. 89(1-3). – P. 424-427.
419. Yaguchi M., Ohba T., Terada A. Groundwater Interacting at Depth With Hot Plastic Magma Triggers Phreatic Eruptions at Yugama Crater Lake of Kusatsu-Shirane Volcano (Japan) // *Frontiers in Earth Science*. – 2021. – V. 9. – Art. 741742.
420. Yamamoto M., Goto T., Kiji M. Possible mechanism of molten sulfur eruption: Implications from near-surface structures around of a crater on a flank of Mt. Shiretokoiozan, Hokkaido, Japan // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2017. – V. 346. – P. 212-222.
421. Yoshike Y. Variation in the chemical composition of Obuki Spring, Tamagawa Hot Springs (1951-2000) // *Geochemical Journal*. – 2003. – V. 37(6). – P. 649-662.
422. Yudiantoro D.F., Irawan D.F., Haty I.P. et al. Geochemistry Acidic Water of Banyupait River Effect Seepage of Crater Water Ijen Volcano, Asembagus, Indonesia // *International Journal on Advanced Science Engineering Information Thechnology*. – 2022. – V. 12(3). – P. 915-928.
423. Zelenski M., Malik N., Taran Y. Emissions of trace elements during the 2012-2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2014. – V. 285. – P. 136-149.
424. Zheng Y. Subduction zone geochemistry // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10 P. 1223-1254.
425. Zheng Y.F., Zhao Z.F. Introduction to the structures and processes of subduction zones // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2017. – V. 145. – Part A. – P. 1-15.

Фондовая литература:

1. Барабанов Л.Н. Отчет «Гидротермы Курильской вулканической области: в двух книгах» – Петропавловск-Камчатский: ИВ ДВНЦ АН СССР, 1976. – 802 с.
2. Бочкарев В.В., Власов Г.М., Массеров Н.И. Отчет «О работе Курильской серной экспедиции за 1947 г.» – Хабаровск, 1948 г. – 117 с.

3. Бочкарев В.В., Власов Г.М., Марков А.К. и др. Геолого-промышленный отчет о поисковых и разведочных работах в 1948 году на серу Курильской геологической экспедиции № 212 на островах Итуруп и Кунашир. – Хабаровск, 1948. – 359 с.
4. Власов Г.М. Основные черты геологического строения и серные месторождения острова Парамушира (Большой Курильской дуги) / Отчет о поисковых работах Парамуширской партии № 17 в 1952 г. – Петропавловск-Камчатский, 1953. – 281 с.
5. Голубовский М.Б. и др. Минеральные источники Курильских островов / Гидрогеологическое описание полуострова Камчатки и Курильских островов. Том V. – Л., 1963. – 269 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Таблица к Главе 1

Таблица А1 – Химический состав ультракислых SO₄-Cl (Cl-SO₄) вулканических вод Тихоокеанского огненного кольца, мг/л

Регион	Вулкан	Источник/озеро (шифр на рисунках)	Год	t, °C	pH	F ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	Fe	SiO ₂ / Si	M, г/л	SO ₄ / Cl	Источ ник
Россия																		
п-ов Камчатка	Малый Семячик	оз. Зеленое (Мс)	2020	8	0.86	279	13115	3422	182	53.7	531	182	638	453	171	20	3.8	1
	Горелый	Озеро (Г)	2008	40	0.79	203	18184	5673	329	121	689	545	1088	3364	60	34	3.2	2
Япония																		
о. Хоккайдо	Сиретоко- Иозан	ист. Камувака	2013	44	1.5	18	3000	880	150	34.9	160	100	130	91	/92	4.6	3.4	3
		кратер	2013	92	1.3	35	4100	1500	230	34	350	196	124	98		6.7	2.7	
	Атосанупури	ист. Кава-ю	195Ф5	65	1.6	33.5	5035	1525	555	74	222	55.2	236	111		8.4	3.3	4
	Токачидаке	кратер		79.1	1.8	0.04	5748	1441	169	36.2	287	201	131.4	103	324	8.4	4.0	5
о. Хонсю	Акита- Якеяма	ист. Обуки	2000	98	1.4	50	930	2800	56	41	148	44	105	90		4.3	0.3	6
	Зао	источник	2002	54	0.9	8.5	1703	291	102	31	125	115				2.4	5.8	7
	Кусацу- Сиране	оз. Югама (Ю)	2021	20.3	1.12		1260	4070	40.20	17.90	172	34	227	126	203	6.2	0.3	8
		ист. Кагуса	1986	64.9	2.21				181	162	320	167	866	823	190			9
о. Кюсю	Асо	оз. Юдамари (А)	2012	71.7		7670	62400	36000	2720	1120	1130	3690	7690	5020	580	128	1.7	10
о. Иводзима	Сацума Иводзима	Хигаси	2000	53.6	1.7	46.3	4480	1540	321	126	201	50.1	410	125	220	7.5	2.9	11
		Китадайра Симокайган	1974	70.5	1.3	28.5	13100	4910	1520	470	380	227	1630	412	253	23	2.7	
Индонезия																		
о. Ява	Патуха	оз. Кава Путих (КП)	1996	26	0.72	10.1	9820	5300	59	39	73	43	370	40	/177	16	1.8	12
	Иджен	оз. Кава Иджен (КИ)	2014	33.8	-0.27	1870	69890	22310	1075	1156	632	677	5926	3126	/44	11	3.1	13
		источник	2009	34	0,4	226	45389	14587	882	983	778	557	4606	2528	/38	71	3.1	14
	Папандаян	источник	2005	84	1.9		4386	631	140	23	284	170	106	1010		6.8	6.9	15

Таблица А1 – Продолжение

Регион	Вулкан	Источник/озеро	Год	t, °C	pH	F ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	Fe	SiO ₂ /Si	M, г/л	SO ₄ /Cl	Источник
о. Флорес	Келимуту	Тиву Нува Мури Коо Фай (KM1)	1992	31.4	0.4	2460	49350	26700	942	545	899	1280	8610	2620	/66	93	1.8	16
		Тиву Ата Поло (KM2)	1992	20.4	1.8	238	9780	2670	229	53	599	242	1500	1190	/61	17	3.7	
		ист. Аи Мути	1992		2	4.7	4859	1334	180	77	331	191	1370	293	/78	87	3.6	
		ист. Мбоели	1992	18	2.1	39.6	7120	3740	240	72	495	265	1770	297	/69	14	1.9	
о. Пандар	Сирунг	озеро большое (С)	2008	41.6	0.4	722	24598	17510	220	137	1656	293	1804	879		48	1.4	17
		озеро малое	2008	35.6	1.4	0	8714	2322	349	87	382	1132	198	400		14	3.8	
		источник в кратере	2008	88.6	0.5	29	24400	19843	319	218	1209	312	3283	1022		51	1.2	
		термальная река 1	2008	58.7	1.3	234	5903	2789	160	62	649	215	658	238	/82	1	2.1	
		термальная река 2	2008	31.3	1.3	239	6187	2848	168	58	693	223	699	212	/88	11	2.2	
		термальная река 3	2008	39	1.3	233	6121	2849	168	57	700	223	702	203	/85	11	2.1	
Новая Зеландия																		
о. Северный	Руапеху	Озеро (Р)	1996	66	0.99	130	12019	8100	655	52	1530	705	620	500	442	25	1.5	18
о. Уайт Айленд	Уайт Айленд	Озеро (Ай)	2015	75	-0.85	1660	31900	152000	5470	2090	6360	3040	7660	3450	/49	214	0.2	19
Аргентина																		
	Копауэ	озеро (К)	2005	32	0.8	864	10127	7164	290	181	636	232	878	327	/101	21	1.4	20
		источник в кратере	2005	62	1.4	524	11988	7026	759	263	735	814	1510	672	/39	24	1.7	
Колумбия																		
	Невадо дель Руис	Агуа Кальенте	1986	61	1.3	82	11620	1310	287	203	216	165	713	194	143	15	8.9	21
		Термалис дель Руис	1987	65	1.5	91	10610	1025	505	120	269	248	633	152	202	14	10	
	Пурасе	Ла Мина	2013	51	1.96	56.6	3183	1019	299	78.1	236	310	146	73.6	/194	5.0	3.1	22
		Хорнос	2013	81	3.4	1.1	559	776	598	109	22	6.9	0.5	0.2	/194			

Таблица А1 – Окончание

Регион	Вулкан	Источник/озеро	Год	t, °C	pH	F ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	Fe	SiO ₂ /Si	M, г/л	SO ₄ /Cl	Источник
Сальвадор																		
	Санта-Ана	озеро (СА)	2007	58	0.5	180	22340	8500	620	130	1458	818	1384	1428	206	37	2.6	23
Коста-Рика																		
	Поас	озеро (П)	2001	33	0.83	890	9750	11400	452	82.8	508	493	1190	865	304	26	0.9	24
			2008	40	0.35	1487	63253	23088	781	321	794	681				90	2.7	
			2015	39.5	0.15		30000	6300	226	61	908	174	720	390		39	4.8	
		Источники	1990	56	1.5	152	12000	5930	460	120	425	820	1740	1020		22	2.0	26
	Ринкон-де-ла-Вьеха	озеро (РВ)	2014	28.4	-0.16	2453	49010	25776	1432	867	880	953	6697	2499		91	1.9	27
Мексика																		
	Эль Чичон	озеро (Э)	2004	32	2.22	0.42	467	1970	813	126	365	39	1.1	7.7	263	4.1	0.2	28
		источники	2004	58	2.18	0.61	590	10003	4830	488	1181	40	42	18		17	0.06	

Примечание: 1 – [Калачева и др., 2022в]; 2 – [Гавриленко и др., 2009]; 3 – [Yamamoto et al., 2017]; 4 – [Iwasaki et al., 1966]; 5 – [Hirota et al., 1978]; 6 – [Yoshiike, 2003]; 7 – [Ishikawa et al., 2007]; 8 – [Yaguchi et al., 2021]; 9 – [Kikawada et al., 1993]; 10 – [Shinohara et al., 2018]; 11 – [Sakamoto, 2015]; 12 – [Sriwana et al., 2000]; 13 – [Caudron et al., 2017]; 14 – [van Hinsberg et al., 2015]; 15 – [Mazot et al., 2008]; 16 – [Pasternack, Varekamp, 1994]; 17 – [Coudron et al., 2018]; 18 – [Christenson, 2000]; 19 – [Mandon et al., 2020]; 20 – [Agusto, Varekamp, 2016]; 21 – [Sturchio et al., 1988a]; 22 – [Inguaggiato et al., 20206]; 23 – [Colvin et al., 2013]; 24 – [Tassi et al., 2009]; 25 – [Pappaterra et al., 2022]; 26 – [Rowe et al., 1995]; 27 – [Pappaterra et al., 2023]; 28 – [Taran et al., 2008].

Приложение Б. Таблицы к Главе 3

Таблица Б1 – Химический состав ультракислых вод вулкана Эбеко, мг/л [Калачева и др., 2024 в печати]

Шифр	T, °C	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.}	Al ³⁺	Mn	SiO ₂	B
Верхне-Юрьевские источники (верхняя группа)														
B1	88.0	1.25	54.3	2232	6517	166	75.5	307	127	180	329	6.9	315	4.8
B2	85.0	1.28	50.2	2061	5798	162	74.6	302	125	180	334	7.0	316	5.3
B3	36.0	1.64	32.1	1123	3554	134	63.3	245	93.2	177	300	7.0	222	3.4
B4	65.0	1.40	41.1	1535	4703	131	64.8	246	100	162	302	5.6	264	3.5
B5	38.0	1.76	24.2	796	2560	84.1	53.6	147	51.7	76.6	219	3.2	162	2.0
B6	43.0	1.76	23.4	775	2428	81.1	49.5	141	55.8	77.6	214	3.2	172	2.1
Верхне-Юрьевские источники (Нижняя группа)														
H1	86.0	1.25	53.3	1988	5850	164	80.9	302	126	188	343	6.86	319	4.3
H2	85.0	1.26	51.9	1954	5832	161	82.4	296	123	194	356	6.64	312	4.8
H3	77.0	1.34	48.6	1737	5153	151	80	275	115	185	358	6.19	275	4.3
H4	88.0	1.29	56.4	1903	5592	165	83.4	303	125	186	374	6.66	282	4.7
H5	83.7	1.38	51.4	1873	5688	166	82.6	312	122	234	431	6.17	404	5.0
H6	81.0	1.38	54.5	1818	5512	168	83.7	303	126	183	425	6.27	319	4.7
H7	67.0	1.58	38.6	1375	3853	134	64.3	266	107	132	366	5.27	253	3.9
H8	71.0	1.47	44.3	1590	4634	154	77.7	286	117	157	388	5.78	294	4.5
H9	70.0	1.56	43.6	1636	4818	150	73.6	297	119	144	388	5.48	305	4.4
H10	48.0	1.64	н.д.	1104	3237	120	64.4	200	83.7	116	299	4.17	209	3.0
H11	53.0	1.76	32	1153	3287	133	64.1	261	96.7	139	339	4.8	239	3.2
Источники Ручья № 1 [Калачева, Волошина, 2022]														
И1/21	64.9	1.65	9.98	1580	2745	56.7	45.1	149	40.7	86.8	268	2.01	332	1.7
И2/20	58.1	1.94	6.2	1182	2064	41.4	29.1	122	31	97.7	238	2.16	278	4.1
И2/21	70.0	1.81	9.72	1112	2089	48.1	25	161	43.1	79.5	188	2.48	316	1.4
И3/20	55.3	1.97	5.81	1117	2020	42.1	27.7	239	29.4	83.8	181	н.д.	257	2.2
И4/20	41.2	2.27	2.59	695	1282	26.3	14.7	89.4	18.2	55.8	99.9	н.д.	229	1.8
И5/20	47.9	1.95	4.0	727	1459	46.9	29.9	181	35.5	145	132	3.04	368	1.5
О/21	12.3	2.13	1.12	234	456	4.9	1.83	36.7	2.68	18.3	17.7	н.д.	26.6	0.28
Примечание: н.д. – нет данных. Шифры соответствуют Рисунку 2.13, Рисунку 2.15, Таблице 2.4, Таблице 2.5.														

Примечание: Шифры соответствуют Рисунку 2.21 и Таблице 2.7.

Таблица БЗ – Химический состав термальных вод вулканов Берга и Три Сестры, мг/л [Калачева и др., 2021б]

Шифр	T, °C	pH _{лаб.}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.} * ⁺	Al ^{3+*}	Mn	SiO ₂	B*
КО-57	30.2	2.6	0.9	162	745	92	12.4	161	33	5.2	10.7	3.2	104	н.о.
КО-58	39.3	2.3	1.2	202	981	109	14.5	197	39	3.3	9.9	3.6	120	1.2
КО-60	45.3	2.1	1.4	234	1091	129	18.1	235	47	5.9	13.7	4.1	114	1.4
КО-61	45	2.8	1.5	238	1049	133	18.8	242	48	4.9	12.9	4.0	139	1.4
КО-62	22.2	3.1	3.7	505	1011	176	21.5	313	142	9.8	16.3	12.7	152	1.8
КО-63	25.2	3.1	3.6	527	1097	179	22	320	146	3.3	16.5	12.4	151	1.8
КО-64	15.8	3.6	1.7	258	532	99	12.2	192	80	0.6	12.9	6.1	93	н.о.
Ур-01	31	3.2	3.3	548	1074	192	23.4	339	155	4.4	20	н.о.	н.о.	3.2
Ур-03	39.3	3.1	1.8	545	1112	179	20.3	280	176	7.6	19	н.о.	н.о.	2.8

Примечание: н.о. – не определялось; * – определения методом ICP-MS. Шифры соответствуют Рисунку 2.25 и Таблицам 2.8 и 2.9.

Таблица Б4 – Химический состав ультракислых термальных вод вулкана Баранского, мг/л
[Калачева и др., 2022в]

Шифр	T, °C	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ}	Al ³⁺	Mn	SiO ₂	B
ГО1	85.7	1.33	26.1	1466	3539	93.5	35.2	121	32.7	36	131	0.8	352	6.49
ГО2	95.1	1.23	31.4	1838	4654	112	44.6	147	38.2	47.3	165	0.8	417	8.43
ГО3	96.3	1.23	32.0	1875	4615	114	43.6	152	39.3	47.3	170	1.0	421	6.78
ГО _{сток}	90.4	1.24	33.0	1841	4610	113	43.4	152	39.3	48.6	171	1.0	377	6.88
Д	64.7	3.57	0.31	171	500	116	29.5	36.6	11.7	0.31	0.29	0.1	215	1.82
Р	31.2	2.11	4.85	389	1015	99.9	26.7	47.5	14.7	15.1	76.6	0.3	191	2.14
У	32.3	1.72	12.0	703	1916	65.7	23.7	82.2	20.2	30.4	78.4	0.7	225	2.96
К2	46.8	1.49	17.8	1084	2671	81.3	28.2	98.1	19.6	25.9	101	0.6	289	4.83
Примечание: Шифры соответствуют Рисунку 2.30 и Таблице 2.11.														

Таблица Б5 – Химический состав ультракислых термальных вод вулкана Менделеева, мг/л
[Калачева и др., 2017 и неопубликованные данные]

Шифр	T, °C	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ}	Al ³⁺	Mn	SiO ₂	B
Нижне-Менделеевские источники														
НМ-1/17	84.4	1.98	1.3	1135	1157	393	40.4	128	55.4	179	30.9	7.53	211	6.8
НМ-1/15	81.8	2.03	2.5	1230	1085	399	39.4	142	52.1	184	26.4	н.о.	176	13.9
НМ-2/17	83.2	2.00	1.3	1134	1162	392	39.6	130	56.5	187	31.0	7.77	122	6.6
НМ-3/17	45.9	2.30	0.7	687	533	275	35.9	67	27.8	97.7	13.3	4.53	53.2	6.4
Верхне-Докторские источники														
ВД1/15	87.3	2.07	3.1	1512	975	577	58.2	149	62.5	187	26.5	н.о.	170	18.9
ВД1/17	86.3	2.00	1.6	1363	1035	525	59.3	144	59.3	199	25.5	8.72	140	8.7
ВД1/20	84	2.05	3.4	1473	1079	496	54.0	124	27.2	75.2	21.7	н.о.	344	8.9
ВД2/17	66.6	2.10	1.4	1138	857	448	50.5	123	50.2	167	20.3	10.8	140	8.2
ВД2/20	66.4	2.13	3.0	1163	838	429	47.0	112	45.5	67.2	17.7	н.о.	397	15.3
ВД3/20	60.9	2.16	3.0	1085	758	412	45.4	107	42.9	60.0	17.9	н.о.	276	10.1
Нижне-Докторские источники														
НД-1/15	47.7	2.73	1.7	814	433	234	24.5	87	30.5	34.4	30.9	н.о.	114	10.0
НД-1/17	47.2	2.93	0.5	515	340	229	20.1	73	26.0	119	41.3	5.48	143	9.6
НД-2/15	57.0	2.60	1.0	738	368	221	25.6	92	26.9	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
НД-2/17	53.7	2.96	0.9	784	512	360	31.4	117	43.1	147	46.5	7.54	170	10.8
НД-3/17	51.3	2.68	0.9	806	510	320	27.9	103	44.8	152	56.4	6.76	222	9.8
Примечание: н.о. – не определялось. Шифры соответствуют Рисунку 2.33 и Таблице 2.13.														

Примечание: н.о. – не определяли. Шифры соответствуют Рисунку 2.36 и Таблице 2.15.

Таблица Б7 – Микроэлементный состав классических ультракислых ($\text{pH} < 2$) термальных вод (источники вулканов Эбеко, о. Парамушир и Баранского, о. Итуруп), мкг/л

Вулкан	Эбеко							Баранского		
Источники	Верхне-Юрьевские					Ручья № 1		Голубые озера		
	Верхняя группа		Нижняя группа							
шифр	В1	В4	Н1	Н2	Н5	И2	И5	ГО2	ГО1	ГО3
pH	1.25	1.40	1.25	1.6	1.38	1.81	1.95	1.23	1.33	1.23
Li	56.4	46.9	76.4	60.4	64.1	16.3	21.7	154	138	169
Rb	190	157	213	193	196	61.0	47	93	88	107
Cs	14.1	11.6	15.7	14.6	15.0	2.19	1.96	23.1	21.6	26.7
Be	2.47	2.20	3.00	2.57	2.86	1.13	1.17	1.17	1.02	1.23
Sr	1559	1408	1879	1702	2128	912	387	514	500	588
Ba	62.8	60.9	78.6	82.0	82.2	80.9	8.2	56.9	78.3	50.2
P	2757	2465	3017	2899	3557	н.о.	н.о.	823	615	747
Sc	83.2	65.4	87.1	75.9	89.2	79.7	59.7	49.2	38.8	50.0
Ti	30.1	42.8	82.7	16.6	428	44.7	30.6	21.3	13.8	13.5
V	710	584	827	682	938	567	537	337	272	347
Cr	81.1	64.4	68.7	73.8	81.6	59.1	27.3	48.6	32.9	41.2
Co	3.61	10.75	4.35	3.90	20.12	2.14	13.10	1.03	0.97	0.97
Ni	16.4	14.2	13.3	13.4	18.3	7.10	11.9	12.3	6.42	6.93
Cu	1.67	14.55	11.71	3.05	113	7.11	9.67	3.84	2.17	2.49
Zn	589	507	654	612	645	153	206	151	122	155
Ga	39.7	37.3	46.7	48.0	63.5	32.3	3.10	30.3	27.7	34.3
Ge	9.97	8.32	12.07	9.31	11.34	4.36	2.89	5.93	4.77	5.96
As	722	414	514	555	616	166	110	1207	985	1301
Se	3.65	3.90	30.54	5.12	7.05	10.30	8.55	2.71	2.64	3.04
Zr	6.54	3.25	3.44	6.05	1.42	0.11	0.03	14.36	13.52	17.79
Nb	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.0
Mo	0.40	0.83	0.77	0.61	2.10	0.23	0.32	1.09	0.62	0.75
Ag	0.06	0.71	0.06	0.07	0.21	2.62	2.23	0.18	0.15	0.36
Cd	5.99	4.92	6.04	6.19	6.21	0.32	0.31	0.96	0.57	0.70
Sn	0.21	0.06	0.37	0.14	0.10	0.04	0.00	0.69	0.32	0.46
Sb	2.52	0.75	1.54	2.10	1.58	0.60	0.84	9.29	8.45	12.85
Te	0.02	0.09	0.16	0.15	0.63	0.05	0.08	0.04	0.11	0.10

Таблица Б7 Окончание

	В1	В4	Н1	Н2	Н5	И2	И5	ГО-1	ГО-2	ГО-3
Hf	0.06	0.04	0.04	0.06	0.04	0.04	0.05	0.15	0.14	0.18
W	0.02	0.05	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03	0.02
Tl	30.7	19.06	27.3	23.3	26.9	0.13	0.23	8.96	8.51	10.73
Pb	133	77.0	111	160	254	6.0	5.0	34.0	47.0	52.7
Bi	0.01	0.03	0.13	0.27	1.93	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
Th	11.41	9.78	13.19	11.95	13.54	3.23	0.34	2.51	2.45	3.03
U	3.23	2.25	4.32	3.00	3.80	0.94	0.75	0.74	0.72	0.89
Y	74.1	62.5	78.8	76.1	80.4	37.7	42.6	45.6	42.3	52.6
Редкоземельные элементы										
La	39.2	37.5	45.3	43.2	51.1	17	7.2	10.2	9.8	11.7
Ce	95.1	86.9	110.2	101.1	117.1	46.4	26.5	24.6	23.4	28.59
Pr	13.1	11.7	15.4	14	15.9	6.7	4.9	3.7	3.5	4.3
Nd	61.5	54.1	71.8	64.6	72.3	32.3	29.6	18.1	16.8	21.1
Sm	15.1	13.1	17.1	15.7	17.4	8.2	8.9	5.5	5.1	6.3
Eu	4.3	3.8	4.9	4.4	5.1	2.3	2.5	1.7	1.6	2
Gd	14.8	12.9	16.5	15.4	16.8	7.4	7.9	6.6	6.2	7.7
Tb	2.3	2	2.5	2.4	2.6	1.2	1.4	1.2	1.2	1.4
Dy	14	11.9	15.1	14.5	15.3	7.2	7.9	7.9	7.5	9.4
Ho	3	2.5	3.1	3	3.2	1.4	1.6	1.6	1.6	1.9
Er	8.9	7.4	9.4	9.2	9.7	4.1	4.5	4.9	4.7	5.8
Tm	1.3	1.1	1.4	1.3	1.4	0.5	0.6	0.7	0.7	0.8
Yb	8.6	7.1	9	8.9	9.2	3.7	3.9	4.6	4.4	5.4
Lu	1.3	1.1	1.4	1.4	1.4	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8
ΣРЗЭ	282.5	253.1	323.1	299.1	338.5	139	108	92	87.2	107.19

Примечание: н.о. – не определяли

Таблица Б8 – Микроэлементный состав разбавленных ультракислых ($2.2 < \text{pH} < 3$) термальных вод (источники вулканов Синарка (о. Шиашкотан), Берга и Три Сестры (о. Уруп), мкг/л

Вулкан	Синарка			Три Сестры		Берга		
Шифр	Ос-10/22	Ос-7/22	Ос-14/22	КО-58/17	КО-60/17	КО-62/17	Ур-01/17	Ур-03/17
	Площадка 1	Площадка 2	Площадка 3					
Li	81.2	58.9	79.7	55.5	66.5	78.1	87.6	60.5
Rb	74.2	54.3	75.2	41.6	51.2	83.2	97	93.9
Cs	11.7	6.06	8.23	8.48	10.4	7.89	8.69	8.29
Be	0.78	0.86	0.53	0.52	0.64	0.95	1.16	0.56
Sr	453	450	386	379	463	454	531	266
Ba	4.08	1.73	5.06	24.8	32.5	12.4	16.2	12.8
P	12.89	14.38	12.11	98.7	155	263	7.11	83.5
Sc	3.48	24.4	2.17	8.98	12.5	4.41	6.7	5.66
Ti	0.62	1.27	0.79	0.70	0.35	0.91	0.97	0.51
V	0.17	1.75	0.17	40.5	58.8	0.46	0.72	92.2
Cr	1.22	3.66	1.68	0.93	1.53	0.41	0.8	2.13
Co	3.55	8.67	0.85	0.52	0.65	8.05	8.0	0.29
Ni	2.92	4.51	2.41	0.29	0.4	2.36	2.89	0.72
Cu	9.14	2.92	2.67	0.82	3.77	6.77	11.4	0.67
Zn	275	290	270	107	133	131	178	48.7
Ga	0.458	0.42	0.509	4.89	6.64	0.003	0.003	0.11
Ge	2.76	2.48	2.69	2.32	2.68	0.25	1.65	5.32
As	0.32	0.54	0.37	6.6	5.39	1.55	0.52	1.52
Se	1.92	2.59	1.19	2.01	15.1	25.2	2.34	1.32
Zr	0.157	0.30	0.19	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Nb	0.004	0.005	0.004	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Mo	0.255	0.475	0.35	0.22	0.24	0.26	0.38	0.42
Ag	0.033	0.026	0.018	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Cd	0.337	0.722	0.123	0.34	0.12	0.51	0.65	0.33
Sn	0.069	0.059	0.097	<ПО	<ПО	<ПО	0.007	0.006
Sb	0.834	0.578	0.861	0.29	0.27	0.39	0.05	0.2
Hf	0.017	0.024	0.015	<ПО	<ПО	0.03	0.05	0.03
Ta	0.004	0.006	0.004	0.011	0.009	0.017	0.003	<ПО
W	0.048	0.063	0.023	<ПО	<ПО	<ПО	0.041	0.029

Таблица Б8 Окончание

	Ос-10/22	Ос-7/22	Ос-14/22	КО-58/17	КО-60/17	КО-62/17	Ур-01/17	Ур-03/17
Tl	0.053	0.06	0.023	0.14	0.14	0.19	0.14	0.02
Pb	4.63	12.48	7.74	2.9	3.95	1.75	1.72	4.41
Bi	0.007	0.011	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Th	0.006	0.095	0.002	0.08	0.13	<ПО	0.04	0.07
U	0.046	0.138	0.043	0.01	0.01	0.14	0.12	0.03
Y	29.6	51	26.6	22	27.1	45.6	50.4	45.1
Редкоземельные элементы								
La	1.39	4.33	1.69	1.11	1.61	2.32	2.74	2.83
Ce	5.33	14.54	4.96	3.31	4.4	8.64	10.6	10.4
Pr	1.14	2.68	1.15	0.63	0.81	1.97	2.19	2.26
Nd	7.44	15.93	7.95	3.69	4.72	13	14.7	14.4
Sm	3.41	6.16	3.63	1.72	2.11	5.28	5.75	4.93
Eu	0.38	1.46	0.41	0.59	0.77	1.24	1.33	0.84
Gd	4.89	8.03	5.02	2.48	2.98	6.53	5.81	5.03
Tb	0.90	1.52	0.89	0.60	0.73	1.34	1.42	1.2
Dy	5.77	9.81	5.54	3.98	4.79	8.01	8.22	6.73
Ho	1.19	2.08	1.12	0.84	1.04	1.64	1.72	1.41
Er	3.34	6.09	2.99	2.47	2.97	4.9	5.0	4.13
Tm	0.45	0.85	0.38	0.31	0.39	0.63	0.65	0.52
Yb	2.71	5.42	2.29	1.95	2.33	3.98	4.2	3.32
Lu	0.4	0.83	0.33	0.28	0.33	0.61	0.64	0.51
ΣРЗЭ	69.3	132	66	45.9	57.1	106	115	104

Примечание: <ПО – меньше предела обнаружения

Таблица Б9. – Микроэлементный состав смешанных ультракислых ($2 < \text{pH} < 2.5$) термальных вод, источники вулканов Менделеева и Головнина (о. Кунашир), мкг/л

	вулкан Менделеева						кальдера вулкана Головнина	
	Верхне-Докторские		Нижне-Докторские		Нижне-Менделеевские		оз. Кипящее	
	ВД1	ВД2	НД1	НД2	НМ1	НМ2	Оц-6	Пр
Li	463	564	282	470	407	410	182	170
Rb	194	224	105	161	174	170	94.0	89.8
Cs	62.4	76.8	33.2	49.3	60.5	55.5	20.39	19.5
Be	1.18	0.97	0.71	1.13	1.37	0.87	0.92	0.87
Sr	174	198	148	184	153	184	258	259
Ba	103	109	33.6	30.6	111	95.8	210	216
P	86.4	80.3	72.0	63.9	155	78.5	10.56	17.31
Sc	49.3	62.6	35.2	59.03	62.0	34.4	15.37	15.00
Ti	3.72	1.38	0.30	0.87	1.78	5.71	2.32	2.73
V	117	148	96.2	123	160	93.04	60.5	63.6
Cr	3.02	2.70	3.79	4.79	3.73	2.06	4.09	2.69
Co	0.21	1.54	0.19	0.07	1.37	6.13	0.35	0.33
Ni	<ПО	2.07	0.21	0.15	<ПО	1.44	1.82	1.74
Cu	0.61	1.58	0.45	0.95	0.92	2.49	2.75	2.45
Zn	2103	3345	2643	3658	1967	1846	2775	2552
Ga	1.00	1.71	1.78	1.32	2.75	1.40	4.29	4.08
Ge	9.92	10.09	5.98	9.01	6.13	6.87	9.74	10.34
As	2764	2903	711	1087	2535	2189	11.78	30.45
Se	639	430	28.9	55.9	1245	659	2.64	2.60
Y	46.6	55.5	41.7	64.4	55.7	28.6	51.8	49.1
Zr	<ПО	0.20	<ПО	0.01	0.15	0.29	0.44	0.23
Nb	<ПО	0.29	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.00	0.00
Mo	0.26	0.95	0.29	0.43	0.14	0.15	0.48	0.40
Ag	<ПО	<ПО	<ПО	0.02	<ПО	<ПО	0.02	0.01
Cd	16.77	20.28	20.12	23.14	28.45	14.47	10.60	9.98
Sn	3.31	0.48	1.11	0.05	0.08	0.12	0.05	0.05
Sb	5.02	4.01	0.33	0.55	<ПО	1.37	0.61	0.62
Te	<ПО	0.19	0.04	0.05	<ПО	<ПО	<ПО	0.01
Hf	<ПО	0.03	0.03	0.07	<ПО	<ПО	0.04	0.03
Ta	<ПО	0.11	0.01	0.02	<ПО	<ПО	0.01	0.01

Таблица Б9 – Окончание

	ВД1	ВД2	НД1	НД2	НМ1	НМ2	Оц-6	Пр
W	<ПО	0.25	<ПО	0.04	<ПО	<ПО	0.02	0.04
Tl	7.27	8.93	5.44	6.20	7.59	7.07	3.81	3.78
Pb	177	158	4.05	3.15	175	217	10.07	8.82
Bi	<ПО	0.03	<ПО	0.00	<ПО	<ПО	0.00	0.00
Th	0.42	0.23	0.11	0.24	0.70	0.32	0.01	0.01
U	0.14	0.24	0.05	0.04	0.21	0.12	0.28	0.27
Редкоземельные элементы								
La	0.003	0.003	0.002	0.003	0.006	0.003	0.522	0.53
Ce	0.005	0.007	0.004	0.004	0.008	0.005	2.033	1.98
Pr	0.006	0.008	0.005	0.007	0.01	0.005	0.474	0.46
Nd	0.01	0.012	0.008	0.011	0.014	0.008	3.569	3.45
Sm	0.018	0.021	0.015	0.022	0.024	0.012	2.868	2.72
Eu	0.016	0.02	0.015	0.022	0.021	0.011	1.009	0.96
Gd	0.016	0.027	0.018	0.027	0.02	0.011	5.755	5.46
Tb	0.03	0.037	0.027	0.041	0.037	0.018	1.297	1.23
Dy	0.03	0.038	0.029	0.044	0.037	0.019	8.955	8.53
Ho	0.03	0.038	0.029	0.043	0.038	0.019	1.905	1.79
Er	0.032	0.039	0.03	0.046	0.039	0.02	5.504	5.25
Tm	0.03	0.037	0.027	0.042	0.036	0.018	0.763	0.72
Yb	0.03	0.037	0.027	0.042	0.037	0.019	4.688	4.41
Lu	0.028	0.037	0.027	0.042	0.036	0.018	0.658	0.62
ΣРЗЭ	0.284	0.361	0.263	0.396	0.363	0.186	40.00	38.12

Примечание: <ПО – меньше предела обнаружения

Приложение В. Таблицы к Главе 4

Таблица В1 – Химический состав (мг/л) воды Источника № 1 (1952-2022 гг.), Верхне-Юрьевские источники, вулкан Эбеко (о. Парамушир)

Год	Дата отбора	T, °C	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.}	Al ³⁺	SiO ₂	Ссылка
1952		н.д.	н.д.	н.д.	4677	9116	н.д.	н.д.	540	225	500	н.д.	н.д.	[Власов, 1953 (Отчет)]
1955		95.0	0.86	52.0	4928	8854	287	268	344	267	417	608	н.д.	[Иванов, 1957]
1957		90.0	1.32	н.д.	4346	12407	395	190	478	230	595	1023	256	[Зеленов, 1972]
1959		90.0	1.15	н.д.	4380	12895	385	260	251	204	599	996	326	
1960		94.0	1.08	79.9	4042	12482	351	230	463	210	461	994	273	[Родионова и др., 1966]
1961	август	95.0	1.25	н.д.	3220	11861	278	248	404	196	526	989	260	[Мархинин, Стратула, 1977]
1969		85.5	1.26	11.3	3305	8224	327	156	421	179	392	612	270	[Никитина, 1978]
1984	август	85.0	1.48	52.8	2252	5595	166	95	341	134	376	475	284	[Фазлуллин, 1999]
1987	сентябрь	84.0	1.14	86.6	3008	8067	220	125	376	140	314	636	242	
2005	10.09	78.0	1.20	40.0	2446	6386	129	95	192	90	257	474	247	[Калачева и др., 2024] (в печати)
2010	17.09	87.4	1.27	н.д.	3440	7149	297	147	481	190	349	522	330	[Калачева, Котенко, 2013]
2013	24.08	90.0	1.34	н.д.	2769	6278	276	98	411	173	227	480	286	[Калачева и др., 2024] (в печати)
2014	13.08	80.8	1.20	н.д.	2736	6861	187	128	230	150	228	526	502	[Kalacheva et al., 2016]
2016	31.07	80.4	1.12	61.0	3284	9454	255	159	305	159	224	572	263	[Калачева и др., 2024] (в печати)
2017	13.07	84.8	1.18	64.0	3461	9101	219	144	332	138	252	466	584	
2019	13.08	89.5	1.19	68.5	2561	7995	250	136	379	172	312	520	197	
2020	07.08	85.7	1.21	75.0	2661	7610	220	106	317	159	341	472	176	
2022	05.08	89.1	1.25	54.3	2232	6517	166	75.5	307	127	180	329	315	

Примечание: н.д. – нет данных

Таблица В2 – Химический состав (мг/л) источника У лавового потока (1957-2022 гг.), Верхне-Юрьевские источники, вулкан Эбеко (о. Парамушир)

Год	Дата отбора	T, °C	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.}	Al ³⁺	SiO ₂	Ссылка
1957		90.0	1.12	н.д.	4674	13492	328	220	543	241	673	1200	274	[Зеленов, 1972]
1959		90.0	1.19	н.д.	4330	13259	310	295	253	178	591	1079	314	
1960	10.09	90.0	1.25	6.0	3284	8245	143	154	248	111	177	453	281	[Сидоров, 1966а]
1969		84.0	1.3	12.5	3184	8193	317	162	409	176	383	627	271	[Никитина, 1978]
1984	август	90.0	1.26	98.0	3404	8206	273	166	421	195	447	769	348	[Фазлуллин, 1999]
1987	сентябрь	89.0	1.14	86.6	3089	8212	219	112	396	132	324	630	227	
1988	август	81.8	1.1	80.3	2788	9469	191	128	356	160	360	629	214	
2001	август	87.0	0.98	н.д.	3140	9310	198	198	270	130	250	630	200	[Бессонова и др., 2003]
2003	26.08	81.0	1.41	51.0	2135	6094	119	116	208	114	225	432	219	[Калачева и др., 2024] (в печати)
2013	24.08	84.0	1.16	н.д.	3018	6811	294	104	470	183	246	634	288	
2014	13.08	71.2	1.30	н.д.	2308	6277	168	134	226	132	80	468	418	[Kalacheva et al., 2016]
2016	31.07	86.7	1.03	79.1	3659	10670	312	180	436	172	553	580	480	[Калачева и др., 2024] (в печати)
2017	13.07	86.3	0.99	76.4	3153	9465	258	178	393	171	339	632	677	
2019	13.08	88.1	1.39	70.1	2725	7849	256	143	394	176	292	520	192	
2020	07.08	86.4	1.41	73.2	2787	7957	229	109	384	165	285	494	184	
2022	05.08	85.0	1.26	51.9	1954	5832	161	82.4	296	123	194	356	312	

Примечание: н.д. – нет данных

Таблица В3 – Химический состав водных/водно-грязевых котлов привершинной части вулкана Эбеко (о. Парамушир)

Шифр	Место отбора	Год	Т, °С	pH _{лаб}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.}	Al ³⁺	SiO ₂	M	Ссылка
					г/л		мг/л								г/л	
БК	СВ	1955	97	0.65	10.2	9.8	8.0	878	455	92	46.3	236	1776	383	24.1	[Иванов, 1957]
БК	СВ	1957	94	0.43	27.0	14.0	н.д.	645	423	236	72.1	559	2951	160	46.6	[Зеленов и др., 1965]
БК	СВ	1959	95	0.09	36.1	11.6	н.д.	600	н.д.	155	66.4	348	829	144	50.8	[Мархинин, Стратула 1977]
БК	СВ	1960	88	0.33	14.6	9.2	3.0	98	200	94	37.9	255	873	142	26.0	[Сидоров, 1965]
БК	СВ	1961	92	0.50	18.3	7.2	н.д.	310	н.д.	69.1	19.6	142	909	139	27.6	[Мархинин, Стратула, 1977]
БК	СВ	1962	95	0.57	20.0	10.4	3.2	408	326	64.1	54.5	259	1303	146	33.5	[Барабанов, 1976ф]
СК	СВ	1964	н.д.	0.36	82.1	0.5	37.5	38.2	22.7	41	17.4	95.2	44.4	37.4	85.2	
СК	СВ	1966	97	-0.16	54.7	9.9	72.0	129	125	250	91	571	761	181	68.3	[Никитина, 1978]
СК	СВ	1967	92	1.14	33.3	4.3	24.0	296	143	689	151	876	564	306	41.5	
СК	СВ	1969	90	0.41	18.4	5.1	6.0	90	68	174	90.5	217	365	308	25.3	
СК	СВ	1971	95	0.15	48.2	9.5	10.0	232	42.5	203	154	308	400	79.6	60.5	[Барабанов, 1976ф]
Б	СВ	2001	92	0.39	9.5	9.3	н.д.	30	43	46	19	80	180	320	19.5	[Бортникова и др., 2013]
Б	СВ	2005	90	1.00	6.7	6.7	н.д.	91.2	41	45.4	66.4	1731	2336	н.д.	17.7	[Котенко и др., 2007]
Б	СВ	2007	98	1.37	1.5	7.6	69.7	283	88.6	70.1	35.0	202	450	333	10.6	
Б	СВ	2011	93	0.40	1.6	6.8	н.д.	71	98	120	19	150	405	н.д.	9.3	[Бортникова и др., 2013]
Б	СВ	2012	96	0.89	1.2	7.4	0.0	80	9.1	134	75.4	223	467	577	10.2	[Kalacheva et al., 2016]
Б	СВ	2014	72	1.14	0.6	8.6	<0.2	24.7	46.8	0.59	3.46	32	231	256	9.8	
Б	СВ	2015	96	0.95	0.67	8.88	<0.2	52.4	74.1	56.1	34.0	95.4	30.2	320	10.2	Эта работа
Б	СВ	2017	92	0.82	8.92	9.74	44.4	187	335	302	77.0	1209	1570	151	22.5	
Р	ЮВ	2012	90	-0.51	106.36	5.38	<0.2	42.7	42.8	449	72.9	307	169	н.д.	113	[Kalacheva et al., 2016]
Р	ЮВ	2012	90	-0.28	71.79	4.23	<0.2	27.8	21.2	192	24.3	154	232	н.д.	76.7	
Р	ЮВ	2021	н.д.	0.58	14.18	2.61	1.0	92.3	37.0	216	93.2	281	284	253	18.0	Эта работа

Примечание: Термальные поля: СВ – Северо-Восточное, ЮВ – Юго-Восточное. Котлы: БК – Белый Ключ, СК – Серый Ключ, Б – Большой, Р – фумарола Рогатая. Н.д. – нет данных.

Таблица В4 – Химический состав оз. Горячее Среднего кратера вулкана Эбеко (о. Парамушир)

Место отбора	Год	Т, °С	рН лаб	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.}	Al ³⁺	SiO ₂	М	Ссылка
				мг/л										г/л	
источник	1955	77	<1.0	1859	2187	14	100	36.1	136	38.8	89.3	156	141.6	4.76	[Иванов, 1957]
оз. Горячее	1955	45-60	1.30	1620	1991	17	465	62.3	120	38.4	50.0	127	151.2	4.67	
оз. Горячее	1957	34	1.30	2087	2132	н.д.	63	4.23	105	22.9	89.9	132	184	4.88	[Зеленов и др., 1965]
оз. Горячее	1960	22	1.37	1277	2424	9	35	24.2	78.9	26.9	54.7	88.9	99	4.18	[Храмова, 1987]
оз. Горячее	1961	22	1.70	1433	2057	н.д.	46	н.д.	85.2	18.6	86.9	76.8	30	3.90	
оз. Горячее	1962	21	1.50	1396	2154	5	29.8	24.3	92.2	26.2	57.9	133	103.8	4.08	
оз. Горячее	1963	24	1.55	1395	2184	0.4	22.8	37.8	66.5	23.2	19.6	116	106.8	4.04	
оз. Горячее	1964	н.д.	1.43	1510	2055	4.5	46.1	27.6	85.8	23.4	50.8	96.8	112.2	4.07	
оз. Горячее	1965	31	1.92	894	1377	1.75	46.7	16.7	230	43.4	141	107	106.2	2.98	[Скрипко и др., 1968]
оз. Горячее	1966	н.д.	1.86	84.4	1502	3.75	31.7	7.4	148	24.6	100.6	62.7	74.4	2.06	
оз. Горячее	1967	18	2.50	96.8	1019	3.66	14.21	2.78	109	11.1	15.4	82.4	127.8	1.49	[Храмова, 1987]
оз. Горячее	1969	28	2.36	36.9	594	1	6.6	2.6	54	7.8	38.2	21.3	18.36	0.79	
оз. Горячее	1970	15	2.76	66.4	510	0.8	8.07	4.28	135	4.64	37.9	39	н.д.	0.81	
оз. Горячее	1971	9	2.40	21.3	441.8	1.5	3.2	1.8	40.6	12.3	16.5	13.5	11.7	0.57	[Барабанов, 1976ф]
оз. Горячее	2001	15	2.61	10.6	235	н.д.	2.3	н.д.	47.6		10.6	12.5	н.д.	0.32	[Бессонова и др., 2003]
оз. Горячее	2011	9.3	2.90	8.51	202	н.д.	4.4	0.84	20.0	6.48	5.95	3.44	17.6	0.27	[Котенко, Калачева, 2021]
оз. Горячее	2012	11.6	3.60	8.90	96.1	0.0	5.7	1.0	36.9	н.д.	н.д.	н.д.	9.90	0.16	
оз. Горячее	2021	12.3	2.13	234	456	1.12	4.92	2.13	26.7	2.68	н.д.	11.37	26.6	0.77	[Калачева, Волошина, 2022]
оз. Горячее	2024	12	2.08	235	399	н.д.	4.44	1.60	31.1	2.09	19.5	25.2	31.8	0.77	Эта работа

Примечание: н.д. – нет данных

Таблица В5 – Химический состав вод озера в кратере Троицкого (мг/л), вулкан Малый Семячик (п-ов Камчатка)

Год	Месяц	T, °C	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.}	Al ³⁺	Mn ²⁺	B	SiO ₂	M, г/л	Источник
1965	август	34.0	0.69	н.д.	8793	17406	354	380	74.0	726	572	1161	1199	н.д.	н.д.	290	30.69	[Иванов, 1974]
1969	сентябрь	41.6	0.75	н.д.	9975	24657	448	407	98.0	838	426	1206	1430	20.0	н.д.	333	39.84	[Слезин и др., 1971]
1970	август	40.2	0.54	н.д.	10389	28242	291	425	92.0	877	498	1095	1565	25.7	н.д.	156	43.66	[Горшков и др., 1975]
1973	сентябрь	33.0	0.37	н.д.	10990	28551	433	655	86.0	601	666	1086	1554	16.0	н.д.	208	44.84	
1982	сентябрь	н.д.	0.68	н.д.	6106	15507	249	н.д.	н.д.	561	283	653	885	н.д.	н.д.	н.д.	24.24	[Калачева и др., 2022б]
1986	август	32.0	0.74	321	5600	19500	209	345	77	450	227	674	920	н.д.	8.6	н.д.	28.43	[Гавриленко и др., 2003]
1991	сентябрь	н.д.	0.94	404	4246	11608	250	200	53.5	505	204	534	698	11.1	12.7	102	18.83	[Калачева и др., 2022б]
1992	август	8.9	1.00	188	3510	9470	н.д.	166	37.0	457	175	440	598	8.9	11.6	112	15.18	[Takano et al., 2000]
1995	август	10.1	1.23	105	1880	6050	н.д.	102	22.1	305	93.0	296	396	5.6	6.9	88	8.94	
2000	август	2.0	1.25	114	1773	5515	69.4	105	23.2	176	73.0	360	369	н.д.	0.7	166	8.74	[Гавриленко и др., 2003]
2002	август	2.0	1.40	72.4	1633	4705	52.1	120	27.0	361	97.3	316	304	н.д.	4.2	165	7.86	
2003	апрель	3.0	1.40	106	1576	5226	47.5	115	25.0	345	190	383	296	н.д.	6.0	256	8.57	
2018	июль	н.д.	0.92	262	3150	12001	250	156	45.8	458	155	368	525	8.0	5.4	124	17.51	[Калачева и др., 2022б]
2020	октябрь	8.0	0.86	279	3722	13115	270	182	53.7	531	182	453	638	9.5	6.5	171	19.62	
2021	сентябрь	11.0	0.90	270	3434	13423	159	160	51.1	499	130	380	535	7.9	7.5	160	19.42	Эта работа
2023	август	26	0.88		3548	13817	175	165	45.1	583	186	495	716	10.8	9.6	223	19.77	Эта работа
Примечание: н.д. – нет данных																		

Приложение Г. Таблицы к Главе 5

Таблица Г1 – Химический состав рек о. Парамушир

Шифр пробы	Река	Q, м³/с	S, км²	T, °C	pH	Cl ⁻	SO₄ ²⁻	HCO₃ ⁻	катионы + SiO₂	M, г/л
						мг/л				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
140/20	Зеленая	2.2	9.3	15.0	4.3	7.6	95.6	не обн.	65.8	0.17
133/20	Савушкина	1.3	22.8	12.8	6.7	10.4	53.9	24.0	66.1	0.15
43/21	Городская	0.4	5.7	10.5	4.1	18.1	99.4	8.1	93.6	0.22
181/20	Матросская	5.5	27.8	9.9	4.0	19.1	75.0	не обн.	58.8	0.15
155/20	Птичья	6.7	12.7	12.3	4.2	48.3	112	не обн.	86.7	0.25
139/20	Северянка	4.84	31.9	15.3	4.7	7.6	36.4	не обн.	30.3	0.07
130/20	Левашова	5.91	45.5	11.9	4.5	7.1	76.8	не обн.	57.6	0.14
38/17	Заозерная	7.2	38.0	9.2	3.3	7.1	50.0	не обн.	47.3	0.10
39/17	Прозрачная	3.3	37.8	10.3	6.8	6.9	24.1	12.0	32.4	0.08
37/17	Океанская 2	3.2	41.8	8.0	7.3	7.8	12.7	21.0	28.8	0.07
36/17	Перевальная	4.3	53.4	5.6	7.4	7.6	13.3	18.0	40.7	0.08
35/17	Кума	2.3	114	5.4	6.9	7.7	11.0	31.0	43.4	0.09
34/17	Океанская 1	2.0	39.8	10.9	7.5	6.9	16.1	33.6	45.1	0.10
29/17	Тухарка	13.9	154	9.5	5.5	10.5	17.4	20.0	33.7	0.08
32/17	Лесная	2.1	8.7	8.1	6.8	13.9	19.0	21.0	53.8	0.10
33/17	Трудная	1.2	7.09	13.6	4.1	84	147	не обн.	147.3	0.36
3/22	Стрела	4.0	30.7	9.8	3.5	9.7	77.1	не обн.	62.2	0.15
2/22	Фусса	8.7	77.7	7.0	7.3	5.7	12.1	34.3	42.6	0.09
93/20	Крашенинникова	2.9	36.1	7.6	6.5	7.9	14.8	18.0	38.4	0.08
98/20	Кири	0.1	6.4	6.5	4.5	5.3	175	не обн.	95.0	0.28
100/20	Шимоюр	4.1	110	8.0	7.1	17.9	71.0	79.0	116.2	0.28
101/20	Шелиховка	4.0	50.0	7.8	7.3	84.1	17.1	35.0	151.5	0.23
107/20	Кохмаюри	2.3	36.7	9.9	7.2	9.9	10.8	31.0	31.8	0.08
110/20	Шумная	3.7	31.1	13.4	7.2	12.3	11.8	40.0	34.2	0.10
112/20	Аляска	7.2	42.4	11.2	6.9	6.9	21.3	13.0	36.2	0.10
115/20	Бурная	2.4	36.7	9.1	6.3	10.1	48.1	10.0	51.0	0.12
121/20	Ложкина	1.2	14.4	8.9	4.3	5.8	45.8	не обн.	38.4	0.09
122/20	Горшкова	4.1	26.5	10.6	3.6	28.1	132	не обн.	95.5	0.26
207/20	Юрьева	2.0	10.0	20.6	1.9	646	1964	не обн.	724.3	5.02
Примечание: не обн. – не обнаружено										

Примечание: не обн. – не обнаружено