

На правах рукописи



Кириченко Иван Сергеевич

**МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ОТЛОЖЕНИЙ ТЕРМАЛЬНЫХ ОЗЕР КАЛЬДЕРЫ ВУЛКАНА
УЗОН**

1.6.4- Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-
минералогических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Научный руководитель:

Жмодик Сергей Михайлович

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Бычков Андрей Юрьевич

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

Калачева Елена Геннадьевна

кандидат геолого-минералогических наук, зам. директора по научной работе Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Петропавловск-Камчатский).

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Иркутск).

Защита диссертации состоится 14 мая 2024 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.050.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук в большом конференц-зале.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3.

Факс: (383) 333-27-92, e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН и на сайте:

<https://www.igm.nsc.ru/index.php/obrazov/dissovet/d-003-067-02/zashchity>

Автореферат разослан «01» апреля 2024 года

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор геолого-минералогических

наук



О. Л. Гаськова

Общая характеристика работы

Актуальность.

Термальные проявления (озера, гейзеры, грязевые и водяные котлы) – уникальные природные экосистемы со своей обстановкой и собственным внутренним микроклиматом, который мало изменяется под воздействием внешних факторов. Химический состав и физические параметры гидротермальных растворов, питающих термальные источники, обычно мало варьируют во времени, и относительно стабильны на масштабах первых десятилетий [McColl, 1973], но в тоже время могут значительно изменяться на интервале времен существования гидротермальных систем, порядка сотен тысяч лет [Арсанова, 2014]. Активизация вулканической деятельности с катастрофическими явлениями приводит к значительным изменениям условий осадкообразования термальных озер и отражается на вещественном и микроэлементном составе осадков. По этой причине послонное изучение донных отложений вулканических озер чрезвычайно важно для понимания эволюции параметров и механизмов формирования гидротермальных систем.

Кальдера вулкана Узон выделяется среди других геотермальных районов мира и Камчатки скоплением большого количества термальных озер [Набоко, 1974; Карпов, 1976]. Интенсивное изучение данного региона началось в 1969 году, с работ Набоко С.И. и Главатских С.Ф., когда было впервые обнаружено ртутно-сурьяно-мышьяковое оруденение на центральном участке восточного термального поля (т.н. рудное поле) в зоне высокой гидротермальной активности.

В дальнейшем, на площади кальдеры Узон: были проведены геологические и минералого-геохимические исследования вторичных изменений горных пород [Набоко, 1974, 1979; Белоусов и др., 1983; Павлов, 1986; Ерощев-Шак и др., 1998, Yakymchuk et al., 2020]; выявлены гидрохимические характеристики гидротермальных растворов озер и термальных источников [Арсанова, 1974, Карпов, 2012, 2013, 2018;]; изучены особенности современного минералообразования [Ерощев-Шак и др., 1985 1989, 1992; Бычков, 2009; Лазарева и др., 2012]; установлено участие живущих в источниках микробных сообществ и растительности в минералообразовании [Нешатаева и др., 2013, 2014; Жегалло и др., 2012; Mardanov et al., 2018, Korzhenkov et al., 2020]; выявлены геолого-структурные и минералого-геохимические особенности нефтепроявлений в кальдере Узон [Конторович и др., 2011; Добрецов и др., 2015, Peltek et al., 2020, Poturay et al., 2019, Sevast'yanov et al., 2019].

На сегодняшний день нет единого мнения об источниках поступления многих химических элементов в состав гидротермальных растворов областей современного вулканизма. Изучение геохимических свойств термальных озер кальдеры Узон и специфических аспектов

современного минералообразования, происходящих во время формирования донных отложений с участием микроорганизмов, является важной особенностью данного исследования. Актуальность работы определяется необходимостью детального определения (с шагом до 1 мм) распределения рудных и породообразующих элементов в колонках донных отложений термальных озер кальдеры Узон, для выяснения эволюции минералого-геохимических параметров и механизмов формирования гидротермальных систем. При этом химический, минеральный и изотопный состав донных отложений термальных озер кальдеры Узон, находящихся в зоне современной гидротермальной активности, может служить верификационной моделью для уточнения параметров гидротермального минералообразования, в том числе и при термодинамических расчетах.

Целью работы является установление минералого-геохимических и изотопно-геохимических особенностей и главных факторов, определяющих химический и минеральный состав донных отложений термальных озер кальдеры Узон, на основе детального, комплексного исследования стратифицированных и недеформированных кернов донных отложений.

Основные задачи исследования:

1. С применением статистических методов анализа (метод главных компонент и кластерный анализ) установить основные источники поступления элементов в растворы оз. Фумарольное (IV озерко), оз. Хлоридное и котла Сизый.
2. Выявить минералы аутигенной, терригенной и биогенной природы в минеральном составе донных отложений оз. Фумарольное (IV озерко), оз. Хлоридное и котла Сизый.
3. Установить закономерности распределения химических элементов в донных отложениях термальных озер кальдеры Узон по глубине методом неразрушающего сканирования РФА-СИ, выявить минеральные формы нахождения K, Rb, Cs, As, Sb и др.
4. Установить изотопные отношения C, O и S, как в валовых пробах донных отложений кальдеры Узон, так и в отдельных минералах.
5. Выявить периодические осцилляции в распределении химических элементов в донных отложениях термальных озер Камчатки.
6. Реконструировать изменение уровня гидротермальной активности района по данным распределения некоторых (K, Rb, Cs) химических элементов.

Объекты исследования: Объектами исследования являются термальные озера Камчатки, расположенных в кальдере вулкана Узон (оз. Фумарольное, оз. Хлоридное, котел Сизый).

Практическая значимость. Результаты исследования могут быть использованы: в качестве верификационных данных для расчетов термодинамических моделей рудообразования; для реконструкций

изменения гидротермальных условий в данном регионе; в качестве объекта сравнения при реставрации условий формирования гидротермальных отложений в присутствии микробиоты (микроорганизмов), на основании изотопного анализа С, О, S; как модель гидротермального минералообразования и привлекаться для уточнения минералогеохимических и изотопных параметров минеральных месторождений различных регионов.

Научная новизна.

Впервые для термальных озер (озеро Фумарольное, озеро Хлоридное, котел Сизый) кальдеры вулкана Узон проведен комплекс работ, включающий: послойное определение химического состава донных отложений озер с разрешением 1 мм, гамма-спектрометрические измерения, минералогические и изотопные исследования.

На основе послойного сканирования осадков термальных озер выявлены геохимические индикаторы изменения гидротермальной активности региона и проведено сопоставление выявленных вариаций с изменением вулканической активности за последние 2000 лет на территории Камчатки. Впервые было установлено, что концентрации К, Rb, Cs в донных отложениях термальных озер периодически варьируют. Определены периоды, соответствующие периодам циклических изменений в вулканической и сейсмической активности данного региона (Камчатка) за последние 2000 лет. Выявлены особенности изотопного состава С, О и S в различных минералах и валовых пробах гидротермальных донных отложений.

Защищаемые положения

1. Статистическими методами анализа (метод главных компонент и кластерный анализ) установлено, что растворы оз. Фумарольное (IV озерко), оз. Хлоридное и котла Сизый в кальдере Узон (Камчатка) различаются долей поступления элементов из трёх источников: глубинного геотермального флюида (Li, Na, K, Rb, Cs, Cl, Br, I, B, Ge, As, Se, Mo, Sb, W), кислых растворов (Al, Ti, V, Be, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, REE), сформировавшихся в зоне окисления, и поверхностных ультрапресных холодных вод. При этом элементы Cu, Sr, Ca, Si, Ga, Se, Cr, Ni имеют двойной источник поступления - высокие концентрации характерны, как для глубинных геотермальных растворов, так и для вод, формирующихся в результате смешения с кислыми сульфатными растворами.

2. Результаты гамма-спектрометрических измерений свинца-210 свидетельствуют о различной скорости осадконакопления в исследуемых термальных озерах – оз. Фумарольное 0.2 мм в год, котёл Сизый - 0.72 мм в год. Осадки каждого из озер характеризуются специфической минеральной ассоциацией: с преобладанием глинистых минералов (смектит-каолинит) с мышьяково-сурьмяной минерализацией (оз. Фумарольное), либо с преобладанием самородной серы (оз. Хлоридное), или обогащенных

пиритом (котел Сизый). Минералого-геохимические особенности осадков контролируются составом термальных растворов, питающих эти озера.

3. Данные Фурье и вейвлет-анализов для фрагментов колонок донных отложений озера Фумарольного (растворы которого наименее разбавлены поверхностными водами), свидетельствуют о квазипериодичности в распределении, щелочных элементов (K, Rb, Cs), частоты которых соответствуют периодам изменения приливных сил и вулканической активности.

Фактический материал, методы исследования и степень достоверности результатов

В основу диссертационной работы положены материалы, полученные автором лично в ходе экспедиционных работ в составе отрядов ИГМ СО РАН, проведенных с 2009 по 2013 гг. в кальдере вулкана Узон (Камчатка, Россия)

Исходным материалом для лабораторных анализов послужили три керна донных отложений термальных озер мощностью 40 см, а также термальные растворы опробованных источников (11 проб термальных вод). Донные отложения были исследованы при помощи: сканирования РФА СИ с шагом 1 мм, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа, гамма-спектрометрических измерений, изотопных методов анализа.

Анализ анионного состава растворов проводился методом ВЭЖХ, содержание микроэлементов определяли методом ИСП-МС. Статистическая обработка данных была произведена в пакете Statistica 10 и matlab.

Достоверность защищаемых положений обеспечена современными аттестованными высокочувствительными методами исследования с перекрестным контролем результатов.

Публикации и апробация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 8 статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Основные положения работы докладывались на 11 российских и международных конференциях.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в экспедиционных работах совместно с коллегами на территории кальдеры вулкана Узон, Камчатка. В лабораторных условиях автором была проведена пробоподготовка отобранного материала для сканирования РФА-СИ и выполнено сканирование. При непосредственном участии автора изучен минеральный состав донных отложений методом электронной сканирующей микроскопии. Проведена интерпретация полученных данных.

Объем и структура работы. Диссертация представлена на 197 страницах, состоит из введения, обзора литературы (1 глава), описания

объекта (2 глава), методов исследования (3 глава), методологических разработок (4 глава) результатов и их обсуждения (глава 5), заключения, списка литературы. Работа имеет 105 рисунков и 25 таблиц. Список литературы содержит 215 источников, из которых 104 на иностранных языках

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.г.-м.н. Жмодику С.М за многолетнюю поддержку и помощь в написании данной работы; за бесценный опыт, который был получен в результате полевых экспедиционных исследований. Автор выражает глубокую признательность к.г.-м.н. Федорину М.А. и к.г.-м.н. Боброву В.А. за их ценную поддержку и значительную помощь в профессиональном развитии. Диссертант благодарит за продуктивное партнерство, участие в исследованиях, а также за обилие творческих и научных идей к.г. м.н. Лазареву Е.В.

За важный вклад в работу и сделанные ценные замечания автор благодарен д.г.-м.н. Пономарчуку В.А, к.г.-м.н. Мельгунову С.М., Огородниковой О.Л. к.г.-м.н. Мирошниченко Л.В., д.г.-м.н. Реутскому В.Н., д.г.-м.н. Леоновой Г.А., Гаськовой О.Л. и Букреевой Л. Д.

За моральную поддержку, научные дебаты, ценные советы автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории № 216 и №218, а также коллективу ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-3», ИЯФ СО РАН. Также автор выражает огромную благодарность за помощь в полевых работах всем сотрудникам Кроноцкого заповедника и отдельно Власову Е.С.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы защищаемые положения и практическая значимость полученных результатов, показан личный вклад автора.

Первая глава состоит из литературного обзора по теме исследования

Вторая глава включает сведения об объекте исследования: физико-географическое положение объекта, геологические характеристики. Приведены реферативные данные о химическом составе растворов изучаемых термальных озер, а также о минеральном составе донных отложений.

Третья глава посвящена сведениям об использованных в работе полевых и лабораторных методов исследования.

В четвертой главе описаны методологические разработки вейвлет анализа, обоснован выбор вейвлета, описаны граничные условия и проведена верификация разработанного алгоритма вейвлет анализа.

В пятой главе представлены основные результаты, полученные в работе: химический состав растворов, распределение химических элементов

вдоль кернов донных отложений, особенности минерального состава, а также изотопные (С, О, S) характеристики минералов и валовых проб донных отложений. Описаны результаты статистического анализа полученных данных. Приведены вейвлет спектры.

Защищаемое положение 1. *Статистическими методами анализа (метод главных компонент и кластерный анализ) установлено, что растворы оз. Фумарольное (IV озерко), оз. Хлоридное и котла Сизый в кальдере Узон (Камчатка) различаются долей поступления элементов из трёх источников: глубинного геотермального флюида (Li, Na, K, Rb, Cs, Cl, Br, I, B, Ge, As, Se, Mo, Sb, W), кислых растворов (Al, Ti, V, Be, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, REE), сформировавшихся в зоне окисления, и поверхностных ультрапресных холодных вод. При этом элементы Cu, Sr, Ca, Si, Ga, Se, Cr, Ni имеют двойной источник поступления - высокие концентрации характерны, как для глубинных геотермальных растворов, так и для вод, формирующихся в результате смешения с кислыми сульфатными растворами.*

В мае и сентябре 2012 г отобраны образцы растворов из озера Фумарольного и озера Хлоридного, а образцы из котла Сизого – в сентябре 2012 г. Для сравнения с ними были отобраны термальные растворы источников кальдеры Узон различных типов: хлоридные из скважины №1; гидрокарбонатные поверхностные воды оз. Дальнее и ручья Весёлый (до его прохождения по термальным полям); хлоридно-сульфатные и сульфатные растворы из закопшек нефтяной площадки кальдеры Узон (рис. 1).

По классификации А.И. Перельмана, растворы озера Фумарольное (IV озерко), отобранные в сентябре 2012 г, относятся к группе горячих умеренно перегретых вод ($T = 57\text{ }^{\circ}\text{C}$); классу слабокислых вод ($\text{pH} = 4,19$); семейству соленых вод; хлоридно-натриевого вида ($\text{Cl}^{\gg}\text{SO}_4^{2-}$; $\text{Na}^{\gg}\text{K}^{\gg}\text{Ca}^{2+}$). Растворы характеризуются высокими содержаниями Si (101000 мкг/л), Na (923 мг/л), K (118 мг/л), B (52000 мкг/л), Li (6800 мкг/л), Br (6100 мкг/л), As (3500 мкг/л), Na (923 мг/л), Rb (680 мкг/л), Sr (640 мкг/л), Cs (480 мкг/л), I (183 мкг/л), Ba (110 мкг/л).

Минерализация воды оз. Фумарольное (3.2 г/л) незначительно ниже той, что получена для раствора из скважины №1 (рис.2). Характер распределения элементов в растворе в сентябре 2012 г также очень близок к наблюдаемому в скважине №1 – нормированные графики имеют сходный вид (рис. 3а). В мае 2012 г минерализация раствора была на порядок ниже (0.3 г/л), чем в сентябре (рис. 2). Растворы в этот период относятся к группе холодных и слаботермальных вод ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); классу слабокислых вод ($\text{pH} = 5,66$); семейству пресных вод; хлоридно-натриевого вида ($\text{Cl}^{\gg}\text{SO}_4^{2-}$; $\text{Na}^{\gg}\text{K}^{\gg}\text{Ca}^{2+}$). Не взирая на значительное разбавление в весенний период снеготалыми водами, общие геохимические характеристики раствора в мае остаются близки тем, что установлены в сентябре (рис. 3а).

Растворы озера Хлоридное по классификации А.И. Перельмана, относятся к группе холодных слаботермальных вод (T 24°C); типу сероводородных (сульфидных) (H_2S 0,91 мг/л); классу слабокислых (pH 3,1); семейству солоноватых вод (минерализация 1.2 г/л); хлоридно-сульфатно-натриевого вида ($Cl^- > SO_4^{2-}; Na^+ >> Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$) (рис. 2). Растворы характеризуются высокими содержаниями Si (120000 мкг/л), В (35000 мкг/л), Br (1500 мкг/л), I (170 мкг/л), Li (1800 мкг/л), Sr (130 мкг/л), Ba (92 мкг/л), Cs (120 мкг/л) (рис. 2).

На нормированном графике растворы оз. Хлоридное занимают среднее положение между растворами скважины №1 и кислыми сульфатными водами Нефтяной площадки – имеют достаточно высокие содержания В, Cl, As, Br, Sb, Ga, как в хлоридно-натриевых водах, но также высокие содержания V, Mn, Y, REE, Th, U, как в кислых сульфатных растворах (рис. 3б). Судя по геохимическим характеристикам, в водах IV озера оз. Фумарольное доля окисленных сульфатных растворов была незначительной, в отличие от оз. Хлоридное, воды которого, напротив, значительно обогащены окисленными сульфатными растворами.

Растворы котла Сизый относятся к группе горячих и умеренно перегретых вод (T 69 °C); типу сероводородных (сульфидных) вод (H_2S 5,8 мг/л); классу слабокислых вод ($pH = 6,4$); семейству вод с относительно повышенной минерализацией; сульфатно-натриевому виду ($SO_4^{2-} > Cl^- >> HCO_3^-; Na^+ > Ca^{2+} >> Mg^{2+}$), но доля Cl^- и Ca^{2+} в растворе достаточно высокая (рис. 2).

Раствор котла Сизый, отличается высокими содержаниями Si (64000 мкг/л), В (4600 мкг/л), Br (330 мкг/л), I (32 мкг/л), Li (38 мкг/л), Sr (134 мкг/л), Ba (55 мкг/л) и Hg (0,29 мкг/л). Содержания As и Sb сравнительно невысокие 4 и 0,14 мкг/л.

Растворы котла Сизый характеризуются суммарным содержанием редкоземельных элементов порядка 0,07 мкг/л. Спектры РЗЭ имеют ярко выраженный Eu-максимум, с незначительным преобладанием легких над тяжелыми (рис. 3в) Подобный спектр характерен и для некоторых растворов Нефтяной площадки, а также вод озера Дальнее.

Диаграммы Гиггенбаха (рис. 4) подтверждает геохимический анализ данных – термальные растворы IV озера оз. Фумарольное (осенью) и растворы скважины №1 по происхождению относятся к глубинным хлоридным растворам, наименее разбавленным метеорными водами. К смешанным хлоридно-сульфатным водам относятся воды озера Хлоридное и растворы точки U-003-4-11/11 отобранные из закопшек нефтяного поля. Термальные растворы котла Сизый по происхождению также относятся к смешанным сульфатно-хлоридным водам, со значительным преобладанием сульфат-иона. Растворы озера Дальнее и ручья Веселый, а также точки, отобранные с нефтяной площадки U-003-2-03/11 и U-003-4-11/11 относятся к поверхностным водам и конденсатам. Таким образом, по геохимическим

характеристикам: воды оз. Фумарольное в полной мере соответствуют глубинным растворам; растворы котла Сизый максимально разбавлены сульфатными водами; растворы оз. Хлоридное имеют промежуточное значение (рис. 4).

Кроме того, термальные растворы озера Хлоридное и котла Сизый классифицируются как несформировавшиеся воды с относительно высокой концентрацией магния, что указывает на большое количество холодной поверхностной воды в их составе. Термальные растворы оз. Фумарольное находятся в зоне частичного равновесия, поэтому можно оценить температуры подземного резервуара, где происходило формирование термальных вод, питающих озеро. Температура составляет порядка 240°-250°С, что согласуется с данными [Пилипенко, 1976] о температуре резервуара артезианского бассейна.

Группы химических элементов, характерные для исследуемых термальных источников, были выделены с использованием метода главных компонент (рис. 5). Из диаграммы нагрузок (рис. 5а) видно, что наибольшие по модулю отрицательные нагрузки по первой компоненте наблюдаются у Al, Ti, V, Be, Mg, Mn, Y, Zr, Hf, Ta, REE. Данные химические элементы хорошо мигрируют в кислых сульфатных водах и преобладают в растворах, отобранных в закопашках на нефтяной площадке (рН около 2) и растворах озера Хлоридное. По второй главной компоненте наибольшие отрицательные нагрузки зафиксированы у элементов Li, Na, K, Rb, Cs, Cl, Br, I, B, Ge, As, Se, Mo, Sb, W. Ассоциация данных элементов свойственна наиболее высокоминерализованным растворам, отобранным из скважины №1 и растворов озера Фумарольное, (рис. 5б).

Элементы P, Fe, Zn, U, Th, Co, Ba, Cd, Sn, Pb, Ni, Cr, Ca, Ga, Se, Sr, Si нельзя однозначно соотносить с растворами того или иного типа, что, вероятно, указывает на участие разных источников в формировании состава термальных растворов.

Поведение и преимущественный способ попадания микро- и макроэлементов в термальные растворы источников были также оценены с помощью диаграмм ETR (рис. 6). В качестве эталонных концентраций химических элементов во вмещающей породе были взяты концентрации химических элементов в островодужном андезите [Войткевич, 1990].

Диаграммы ETR (рис. 6) указывают, что наиболее подвижные элементы при взаимодействии флюида с вмещающими породами для всех термальных озер это Cl, B, Br, As, Sb, I, Li, Cs, Na, Se, Ge, что может являться признаком единого источника магматического флюида, содержащего данные элементы [Бортникова, 2013; Taran et al., 1995, 2008; Varekamp, 2015].

Защищаемое положение 2. *Результаты* *гамма-*
спектрометрических измерений свинца-210 свидетельствуют о различной
скорости осадконакопления в исследуемых термальных озерах – оз.

Фумарольное 0.2 мм в год, котёл Сизый - 0.72 мм в год. Осадки каждого из озер характеризуются специфической минеральной ассоциацией, с преобладанием глинистых минералов (смектит-каолинит) с мышьяково-сурьмяной минерализацией (оз. Фумарольное), либо с преобладанием самородной серы (оз. Хлоридное), или обогащенных пиритом (котел Сизый). Минералого-геохимические особенности осадков контролируются составом термальных растворов, питающих эти озера.

Разрез донных отложений IV озера оз. Фумарольное, охватывающий временной интервал с 260 по 2012 г. (по данным гамма-спектрометрических измерений) весьма разнообразен по составу (рис. 7).

Установлено, что для донных отложений озера Фумарольное характерно преобладание глинистых минералов (смектита и каолинита), а также тонкодисперсных обломков магматических минералов.

В осадке озера Фумарольное повсеместно присутствуют остатки диатомовых водорослей, сульфиды железа (по большей части фрамбоидальные, биогенного происхождения, особенно в верхних слоях осадка) и мышьяка (рис. 8б), а также кварц, антимонит (рис. 8г), гипс, кальцит, минамит ($\text{Na, Ca}_{0.5}, \text{K}$) $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, кристобалит. В нижних слоях донных отложений наблюдается ярозит (рис. 8д).

Калий часто обнаруживается в глинистых минералах озера Фумарольное (со средним содержанием K 0.6%), что отличает его от других рассматриваемых озёр.

Подтверждено, что в донных отложениях озера Фумарольное, расположенного вдоль глубинного меридионального разлома, наблюдается зональная приповерхностная ртутно-мышьяково-сурьмяная минерализация, ранее описанная для отложений озера Фумарольное [Карпов, 1976] и для рудного центрального поля [Бычков, 2009], (рис. 9).

В слоях с повышенными содержаниями кальция и стронция (по данным РФА-СИ, рис. 9) методом СЭМ обнаружены скопления Sr-содержащего кальцита и гипса (рис. 8в).

В донных отложениях озера было установлено наличие двух пирокластических слоев. Исходя из предположения о постоянстве скорости осадконакопления (на основании распределения ^{210}Pb) был установлен возраст пирокластических горизонтов, составляющий для слоя С5 – 687 лет и для слоя С2 – 1487 г.

Проведенные тефрохронологические исследования позволили установить, что слой С2 относится к крупному извержению вулкана Малый Семячик, произошедшему ориентировочно в 1550 г. (неуточненный возраст) по данным программы глобальный вулканизм [Global Volcanism Program; Siebert et al., 2011], а слой С5 вероятно связан с извержениями пирокластике вулкана Крашенинников или Кихпиньч произошедших в промежутки времени с 550 г. (неуточненная дата) по 900 г.

Исследования минерального состава донных отложений озера Хлоридное рентгенофазовым анализом показали, что они на всем рассматриваемом интервале 0-41 см представляют собой смесь S элементарной с примесью каолинита и смектита, пирита, кварца, а также гипса (рис. 7). Данные СЭМ подтверждают результаты рентгенофазового анализа (рис. 8е-к). По всему разрезу встречается самородная сера, в основном в виде полусфер с размерами от 15 микрон до 1.5 мм. Сера, по данным [Ерошев-Шак и др., 1985], накапливается на поверхности озера в виде тонких пленочек, а затем погружается на дно, создавая серные слои. Глинистые минералы представлены каолинитом

Кроме того, распределение ^{210}Pb свидетельствует о том, что процесс формирования донных отложений озера Хлоридного был нестабильным с взмучиванием и перемешиванием, по крайней мере верхних горизонтов осадка.

Распределение химических элементов вдоль керна озера Хлоридное выполненное методом РФА с шагом один миллиметр не выявило следов концентрирования химических элементов похожих на то, что наблюдается в озере Фумарольное (рис. 10). При этом, концентрации K, Rb, Cs, Li, Ca Sr As Sb Br Ti в осадке значительно ниже, чем в оз. Фумарольное.

По данным гамма-спектрометрических измерений ^{210}Pb , донные отложения котла Сизый (0-41 см) сформировались за период 570 лет. По результатам рентгенофазового анализа, в нижней части колонки вещество осадка представлено кристобалитом, кварцем, каолинитом и смектитом, с небольшим количеством коломорфных выделений пирита и кристаллов гипса (рис. 7). С глубины 35 см, по данным сканирования РФА СИ и рентгенофазового анализа, химический и минеральный состав донных отложений резко изменяется (рис. 11). Содержания Mn, Fe, Cr, Mo, Br, As на несколько порядков возрастают, в то время как Cs, Sb, Zr резко уменьшаются. В минеральном составе преобладают пирит, колломорфной шарообразной формы, со смектитом (рис 8л, н). Примечательно, что в пирите при анализе обнаруживается Mn до 1%, что является характерной особенностью гидротермальных разновидностей пирита [Шевкунов и др., 2018; Зобенько и др., 2018; Large et al., 2009; Масленникова и др., 2002]. Редко в осадке можно наблюдать кубические или октаэдрические кристаллы пирита. В глинистых минералах обнаруживается Ti (TiO_2 до 1.2%), Fe (FeO до 5.5 %), Ca (CaO до 0.31%), редко встречается K (K_2O до 0.22%).

На глубине 22.5 см выделяется горизонт, в основном сложенный пиритом с примесью смектита и каолинита, но содержащий значительное количество сульфатных минералов. С помощью рентгенофазового анализа установлено присутствие: аломококимбита ($\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0.5$), гипса, ромбозлаза ($\text{HFe}_3^+(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), роценита ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (рис. 8м), предполагается присутствие гидроглауберита ($\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), гидробасалумита ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12-36\text{H}_2\text{O}$).

Исследование изотопного отношения состава кислорода и углерода в валовых пробах донных отложений озера Хлоридное и котла Сизый, было выполнено по стандартной методике последовательной экстракции.

Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ валовых проб термальных озер кальдеры Узон изменяется в широких пределах при этом наблюдается три поля значений, (рис 12а): 1- котел Сизый; 2- озеро Хлоридное; 3- озеро Фумарольное.

Первая группа характеризуется наиболее близкими к мантийным изотопными отношениям С-О. Второе поле значений (озеро Хлоридное) изотопных отношений С-О характеризуется еще более низкими $\delta^{13}\text{C}$. Корреляционная зависимость изотопных отношений С-О в этой группе слабая. Наиболее сильная корреляционная зависимость между соотношениями изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ наблюдается у озера Фумарольного, находящегося непосредственно на меридиональном разломе. Изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ минимальны среди всех исследованных озер в то время, как значения кислорода соответствуют или близки к мантийным, как и в предыдущих озерах.

При определении изотопного отношения углерода существует проблема, связанная с контаминацией изотопного состава карбоната, присутствующими в исследуемом образце изотопами органического углерода. Существующие методики очистки карбонатов от органического вещества, включающие обработку реактивами, температурная обработка и др. не дают стопроцентной гарантии очистки карбонатов от органического вещества.

Проведенная методологическая работа (на примере озера Фумарольное) исследования вариаций изотопных отношений углерода в валовых пробах при взаимодействии с различными реактивами показала, что в изученном веществе CO_2 может выделяться, как из карбонатных минералов, так и из органического вещества.

Известно, что «Биомасса бактерий-хемоавтотрофов и метанотрофов, продуцирующих O_2 на активных гидротермальных полях, может существенно различаться по изотопному составу углерода [Леин А. Ю., 2000]». Возможно, полученные в этой работе «пестрые» значения $\delta^{13}\text{C}$ для валовых проб донных отложений, исследуемых озер, как раз фиксируют видовое различие бактерий, населяющих эти озера. Или свидетельствуют о сокращении количества микроорганизмов в осадках, из-за экстремальных температур. Данное утверждение требует дополнительных исследований.

При этом нельзя полностью исключить наличие в донных отложениях карбонатных минералов, что были диагностированы только в донных отложениях озера Фумарольное с помощью СЭМ. Положительная корреляция изотопов С-О для озера Фумарольное в этом случае может быть объяснена осаждением кальцита вследствие дегазации CO_2 из раствора или вследствие смешивания растворов с различным содержанием NaCl

[Чжэн,1993; Noefs, 2018]. Механизм формирования кальцита остается дискуссионным, поскольку рН поверхностной воды колеблется от 4 до 5.5, при котором формирование карбоната возможно главным образом при участии микроорганизмов [Заварзин и др, 1989; Лазарева, 2012].

Исследование изотопного состава серы в сульфатах и сульфидах, обнаруженных в донных отложениях озер, показали, что сульфаты каждого озера характеризуются определенными значениями. Так $\delta^{34}\text{S}$ озера Хлоридное составляет $\delta^{34}\text{S}\sim 1\%$, для озера Фумарольное $\delta^{34}\text{S}\sim 4\%$, а для котла Сизый $\delta^{34}\text{S}\sim 5\%$ (рисунок 12б). Практически одинаковые изотопные составы сульфидной и сульфатной серы установлены в горячих источниках кальдеры Узон (Камчатка). В целом они близки к метеоритному составу $\text{S}=0$, что согласуется с представлениями о глубоком подкоровом источнике серы неравновесности изотопной системы.

Защищаемое положение 3. *Данные Фурье и вейвлет-анализов для фрагментов колонок донных отложений озера Фумарольного (растворы которого наименее разбавлены поверхностными водами), свидетельствуют о квазипериодичности в распределении, щелочных элементов (K, Rb, Cs), частоты которых соответствуют периодам изменения приливных сил и вулканической активности.*

На основе проведенного статистического анализа методом главных компонент данных РФА-СИ было выявлено наличие различных групп химических элементов, характерных для каждого из исследуемых озер (таблица 1), свидетельствующих о различных геохимических и физических процессах, формирующих донные отложения.

Анализ элементных ассоциаций для озера Фумарольное выявил, что K, Rb, Cs в донные отложения озера Фумарольное предположительно попадают путем сорбции на глинистых частицах. Хотя эта группа элементов определенно присутствует также и в магматических минералах.

К тому же большие значения коэффициентов обогащения (ETR) для этих элементов (для растворов озера Фумарольное: Cs (~4), K, Rb > 2) указывают на внешний источник поступления этих элементов в термальные растворы, прежде всего связанный с магматическими газами.

Все эти аспекты делают эти элементы идеальными для обнаружения потенциальных циклических изменений в их концентрациях.

Вариации содержаний щелочных элементов в колонке осадков озера Фумарольное изучены с помощью спектральных методов Вейвлет и Фурье анализа. Установлено наличие периодических частот в группе элементов K-Rb-Cs озера Фумарольное (рис. 13). Циклы имеют периоды от 10 до 410 лет, самыми значимыми из которых являются циклы 50 и 410 лет. Периодические осцилляции (порядка 50 лет) прослеживаются не по всей длине колонки, а только во временном отрезке 810-260 лет н.э., соответствующему этапу «мощного эндогенного регионального

катастрофизма» [Мелекесцев и др., 2003]. Для этого этапа времени характерен рост вулканической активности, от региональных до планетарных масштабов. При этом цикл в 50 лет соответствует периодам появления наиболее крупных цунами (около 5 м) в начале нашей эры. Так отложения палеоцунами фиксируется в Кроноцком заливе в прибрежном торфянике [Пинегина, 2001].

Другие циклы с периодами порядка 20, 50, 100, 200 и 400 лет также выявлены во временных записях о вулканических извержениях многими исследователями [Задонина, Леви, 2009, Широков, 2006; Викулин и др., 2009 Stothers, 1989; Kelly, 1977; Добрецов, 2015 и др.].

Вейвлет анализ донных отложений озера Хлоридное и котла Сизый не показал значимых периодических вариаций, что может быть объяснено в случае озера Хлоридное значительным перемешиванием донных отложений озера газами, эманлирующими со дна озера, а в случае котла Сизый особенностями осадконакопления, при которых главным минералом, слагающим донные отложения, является пирит.

Заключение

В работе представлены результаты исследования растворов и донных отложений термальных озер кальдеры Узон. Определены химические элементы, свойственные растворам различного геохимического типа. Набор элементов специфичен для каждого типа и определяется, как степенью разбавления глубинного магматогенного флюида поверхностными водам, так и приповерхностными изменениями первичного флюида. Элементы (Al, Ti, V, Be, Mg, Mn, Y, Zr, Hf, Ta, REE) хорошо мигрируют в кислых сульфатных водах и преобладают в растворах, отобранных в закопущках на нефтяной площадке (с pH около 2) и растворах озера Хлоридное, а также котла Сизый. Ассоциация элементов Li, Na, K, Rb, Cs, Cl, Br, I, B, Ge, As, Se, Mo, Sb, W свойственна наиболее высокоминерализованным растворам, отобранным из скважины №1 (P-8) и растворов озера Фумарольное.

Донные отложения термальных озер различаются минеральными фазами, доминирующими в осадках, что отражается на вещественном составе донных отложений. Для каждого из озер выявлены элементные ассоциации, соответствующие минеральным фазам, присутствующим в донных отложениях: глинистые минералы с мышьяково-сурьмяной минерализацией (оз. Фумарольное), с преобладанием самородной серы (оз. Хлоридное), или обогащенных пиритом (котел Сизый).

Наличие карбонатных минералов в донных отложениях озера Фумарольное с pH 4.0-5.5 свидетельствует об участии микробных сообществ в их формировании [Лазарева, 2012]. Изотопные отношения углерода в валовых пробах нельзя использовать для подтверждения данной гипотезы, из-за несовершенства методики разделения органических компонент от карбонатных минералов. Однозначно можно говорить только

о участие биоты в формировании углеродсодержащих соединений в составе донных отложений.

Для выявления гипотетических периодических вариаций химических элементов в среде matlab была разработана программа расчета спектральных характеристик сигналов, основанная на опубликованных данных [Torgeuse, Comro, 1998]. Данная программа, протестирована на модельных и физических сигналах.

С помощью вейвлет анализа впервые было установлено, что концентрации K-Rb-Cs (поступающие в том числе и с глубинными магматогенными газами), в донных отложениях термальных озер имеют периодические вариации. Выявленные периоды соответствуют периодам циклических изменений в вулканической и сейсмической активности не только данного региона (Камчатка), но и всей планеты за последние 2000 лет.

Список публикаций по теме диссертации:

Публикации в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Gorbarenko S. A., Shi X., Bosin A. A., Liu Y., Vasilenko Y. P., Yanchenko E. A., **Kirichenko I.S.**, Utkin I. S., Artemova A. V., Malakhova G. Y. Highly resolved East Asian monsoon changes inferred from Sea of Japan sediments // *Global and Planetary Change*. – 2023. – Т. 220. – С. 103996. (Тестирование вейвлет алгоритма).
2. **Кириченко И. С.**, Лазарева Е. В., Жмодик С. М. Выделение геохимических маркеров вулканизма кластерным методом анализа в донных отложениях термального озера фумарольного по данным РФА-СИ // *Геодинамика и тектонофизика*. – 2022. – Т. 13. – №. S2. – С. 12-20.
3. Добрецов Н.Л., Жмодик С.М., Лазарева Е.В., Брянская А.В., Пономарчук В.А., Сарыг-оол Б.Ю., **Кириченко И.С.**, Толстов А.В., Карманов Н.С. Структурно-морфологические признаки участия микроорганизмов в формировании богатых Nb–REE-руд томторского месторождения (Россия) // *Доклады Российской академии наук. Науки о Земле*. – 2021. – Т. 496. – № 2. – С.154-157. (Сопоставительный анализ данных о распределении изотопов углерода и кислорода в рудах Томторского месторождения с гидротермальными системами кальдеры Узон).
4. Lazareva E.V., Ponomarchuk V.A., Zhmodik S.M., **Kirichenko I.S.**, Pyryaev A.N., Moroz T.N. Specific of stable carbon isotopes determination in organic-bearing sediments // *Journal of Siberian Federal University–Chemistry*. – 2021. – Т. 14. – №3. – С. 418-432.
5. **Кириченко И.С.**, Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Белянин Д.К., Добрецов Н.Л., Мирошниченко Л.В. Современное минералообразование в термальном озере Фумарольное (кальдера Узон, Камчатка) - ключ к палеорекострукции // *Записки РМО*. – 2019. – Т.148. – №1. – С. 3-15. [Kirichenko I.S., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Belyanin D.K., Miroshnichenko L.V. Modern mineral formation in the thermal lake Fumarolnoe (the Uzona caldera, Kamchatka) is the key to paleoreconstruction // *Geology of Ore Deposits*. – 2019. – V. 61. – №8. – P. 747–755.]
6. Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Kirichenko **I.S.**, Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. Redistribution of Elements between Wastes and Organic-bearing Material in the Dispersion Train of Gold-Bearing Sulfide Tailings: Part I. Geochemistry and Mineralogy // *Science of the Total Environment*. – 2017. – V. 581–582. – P. 460–471. (Тестирование метода сканирования для различных объектов)
7. Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Брянская А.В., Морозова В.В., Тикунова Н.В., Пельтек С.Е., Карпов Г.А., Таран О.В., Огородникова О.Л., **Кириченко И.С.**, Розанов А.С., Бабкин И.В., Шуваева О.В., Чебыкин Е.П. Геологические, гидрогеохимические и

микробиологические особенности Нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка) // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С. 56-88.

8. **Кириченко И.С.**, Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Белянин Д.К., Огородникова О.Л., Мирошниченко Л.В. Геохимические и минералогические особенности донного осадка грязевого котла "Сизый" (кальдера Узон, Камчатка) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – № 3. Ч.2. – С. 87-92.

Тезисы и материалы конференций:

9. **Кириченко И.С.** Распределение химических элементов в керне донных отложений озера "Фумарольное" (кальдера Узон, Камчатка) // XX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения "СИ-2014" (г. Новосибирск, 7-10 июля 2014, ИЯФ СО РАН) – Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2014. – С. 83-85.

10. **Кириченко И.С.**, Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Белянин Д.К., Огородникова О.Л., Мирошниченко Л.В. Геохимические и минералогические особенности донного осадка грязевого котла "Сизый" (кальдера Узон, Камчатка) // Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященные 120-летию со дня рождения Феликса Николаевича Шахова (г. Новосибирск, 28-30 октября 2014 г.). – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2014. – С. 280-286.

11. **Кириченко И.С.**, Жмодик С.М., Лазарева Е.В. Особенности распределения химических элементов в донных отложениях термального озера фумарольное (камчатка, узон) // Флюидный режим эндогенных процессов континентальной литосферы: Материалы всероссийского совещания (г. Иркутск, 6–9 октября 2015 г.). – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2015. – С. 82-85.

12. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., **Kirichenko I.S.**, Gustaytis M.A., Saryg-ool B.Yu., Zhmodik S.M. Elements accumulation in vertical profile of a dispersion train gold-sulfide tailings // Proceedings of the 8th international siberian early career geoscientists conference. – Novosibirsk, 2016. – P. 349-350. (Тестирование метода сканирования для различных объектов)

13. Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Толстов А.В., Карманов Н.С., Дарьин А.В. Кириченко И.С., 2018. Распределение элементов в тонкоослостых богатых Nb-REE рудах массива Томтор (по данным сканирования РФА-СИ) // V Всероссийская научно-практическая конференция «Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии (г. Улан-Удэ, 27-31 августа 2018). – Улан-Удэ: ФГБУН, 2018. – С. 230-232. (Тестирование метода сканирования для различных объектов)

14. **Кириченко И.С.**, Жмодик С.М., Лазарева Л.В. Геохимические индикаторы палеосейсмичности на основе данных изучения осадков озера Фумарольное (Камчатка, Узон) // Волюнцовские чтения. Материалы I Всероссийской конференции по петрологии и геохимии зон перехода «океан-континент», посвященной памяти О.Н. Волинца. – Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2018. – С. 18-19.

15. **Kirichenko I.**, Zhmodik S., Lazareva E., Belyanin D., Dobretsov N. Geochemical indicators of paleo-seismicity based on the data of study of Fumarolnoe lake bottom sediments (Kamchatka, Uzon) // 16th International Symposium on Water-Rock Interaction and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference). – E3S Web Conf. Volume 98, 2019 – С. 08012.

16. Lazareva E., Zhmodik S., Karmanov N., Dar'In A., **Kirichenko I.**, Dobretsov N., Tolstov A. Layered nb-ree ores in the tomтор complex (arctic siberia): formation conditions. // 16th International Symposium on Water-Rock Interaction and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference). – E3S Web Conf. Volume 98, 2019 – С. 05011. (Тестирование метода сканирования для различных объектов)

17. **Kirichenko I.**, Lazareva E., Belyanin D., Zhmodik S. Contrast Distribution of Chemical Elements in Geothermal Solutions and Bottom Sediments of Hydrothermal Lakes (Uzon, Kamchatka, Russia) // Goldschmidt Abstracts (Barcelona, 18-23 august), 2019. – С.1695.

18. **Kirichenko I.S.**, Astakhov A.S. Periodicity in the distribution of chemical elements in the bottom sediments of the Chukchi sea // XXIV Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения "СИ-2022" (г. Новосибирск, 27-30 июля 2022) – Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2022. – С. 61-62.

19. **Кириченко И.С.**, Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Пономарчук В.А., Реутский В.Н. Изотопы ^{13}C , ^{18}O и ^{32}S в донных отложениях термальных озер кальдеры Узон (Камчатка) // Материалы Всероссийской конференции, посвященной 300-летию РАН «Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований», (г. Москва, ИГЕМ РАН, 29 ноября – 01 декабря 2023 г.). – Москва: ГЕОХИ РАН, 2023. – С. 85-88.

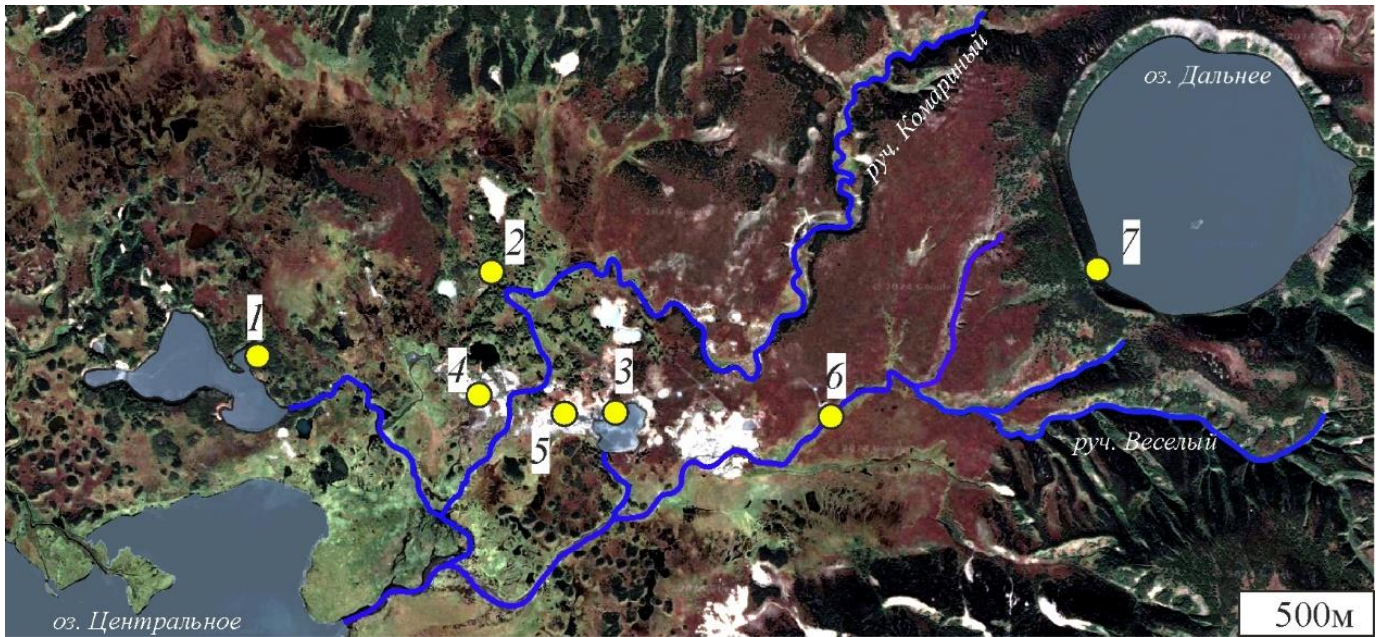


Рисунок 1. Схема мест отбора исследуемых растворов (фотография Google Earth). Желтые точки – места отбора растворов. 1 – оз. Фумарольное, 2 – котел Сизый, 3 – оз. Хлоридное, 4 – нефтяная площадка, 5 – скважина, 6 – руч. Веселый, 7 – оз. Дальнее.

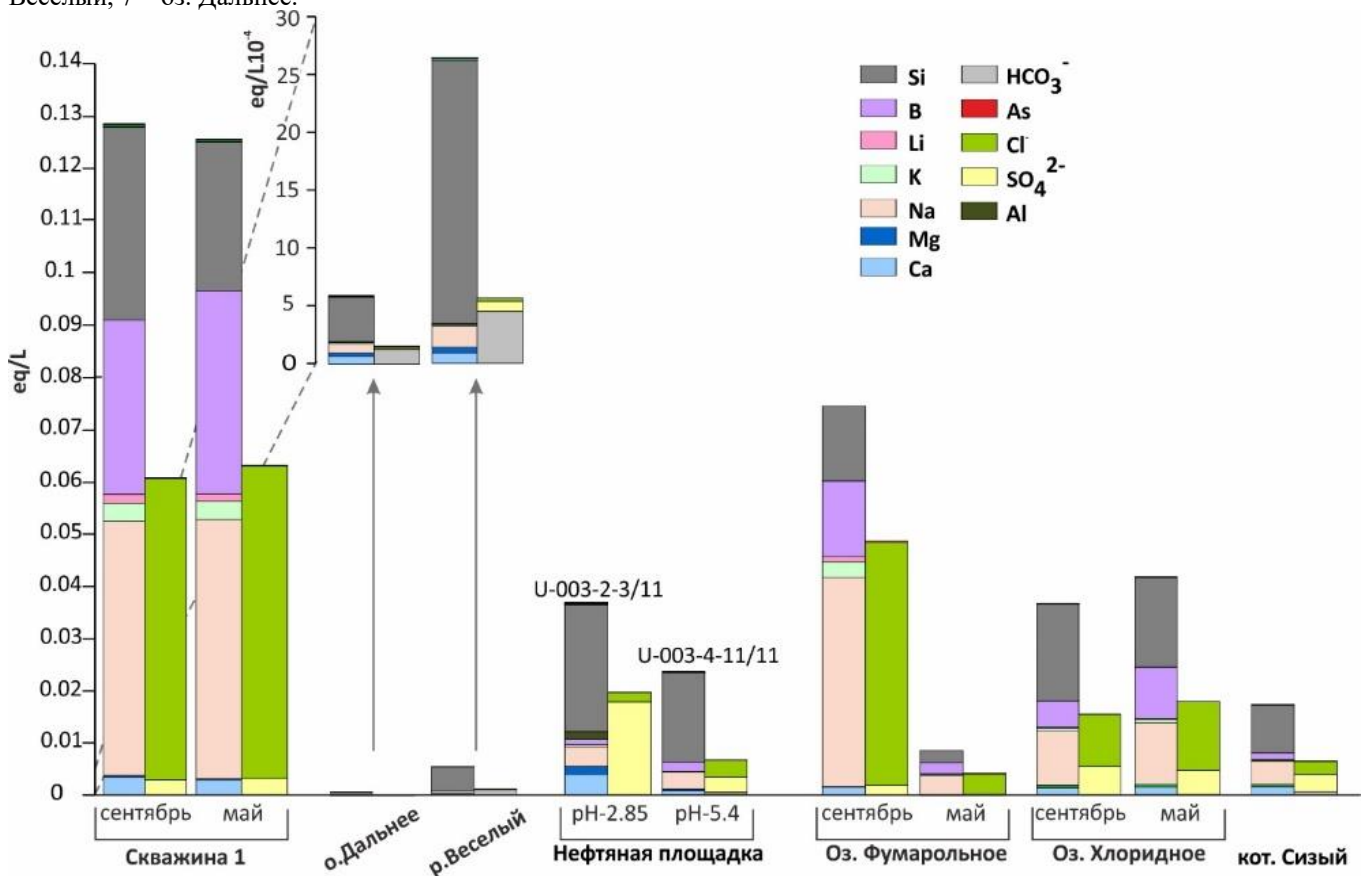


Рисунок 2. Основной ионный состав растворов исследуемых термальных озер

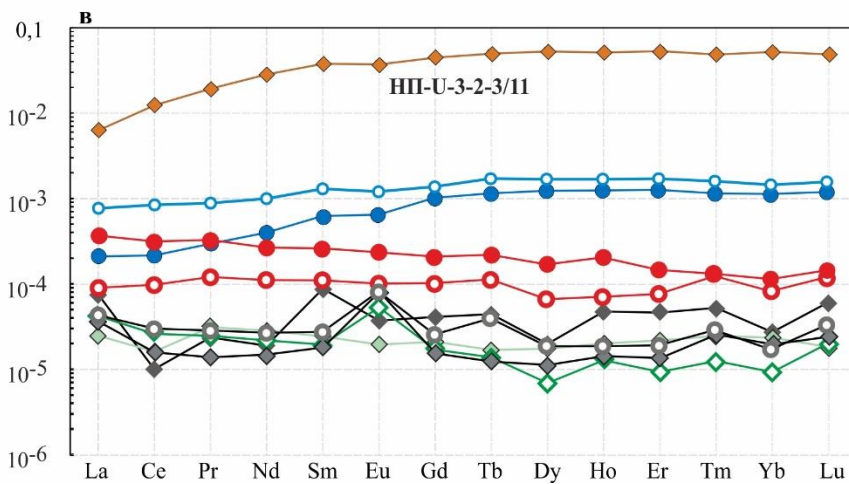
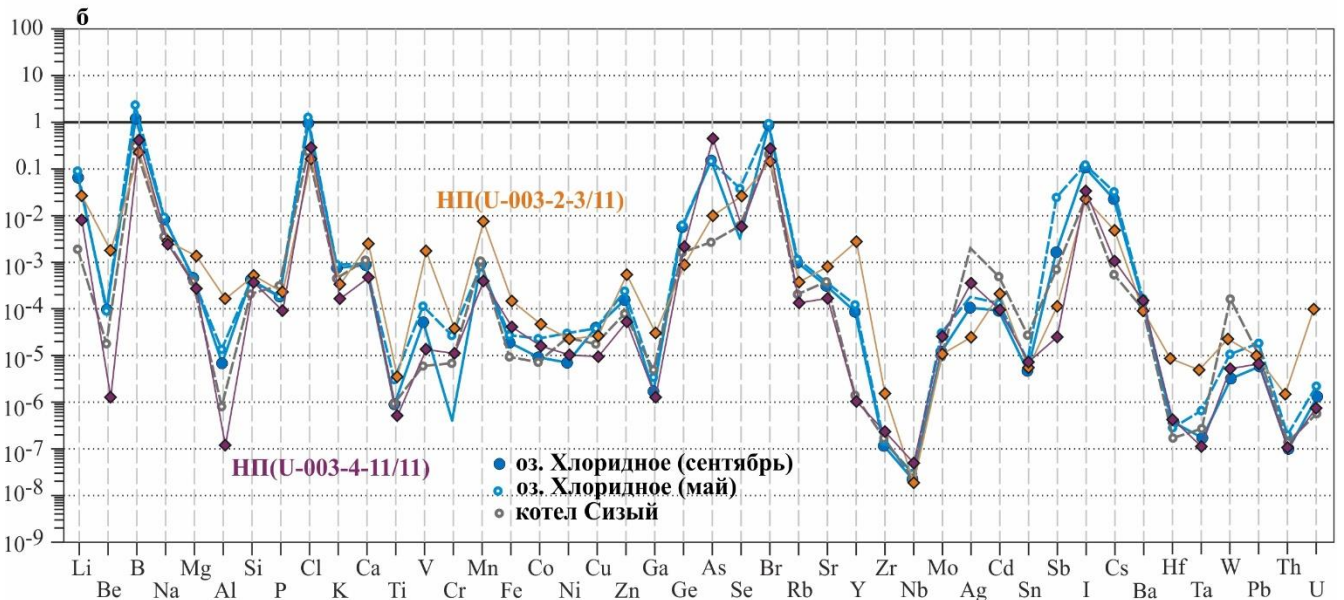
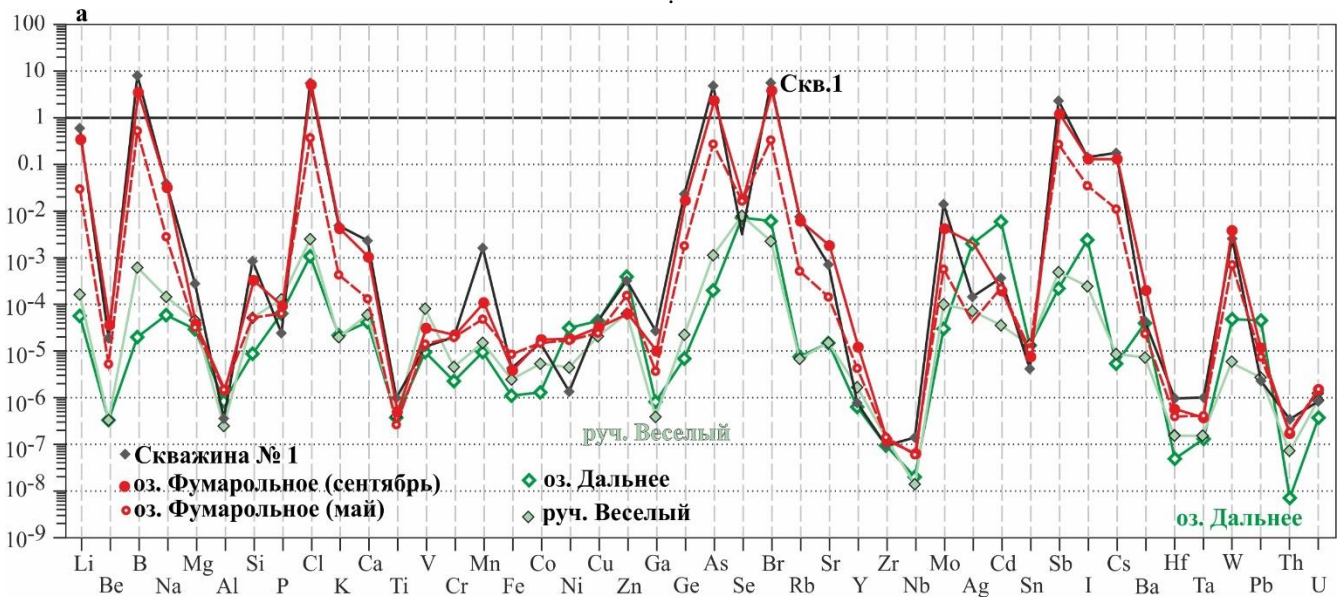


Рисунок 3. Состав термальных растворов исследуемых источников кальдеры Узон. а-б составы нормированы на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995], в – РЗЭ в водах различных источников. Нормировано по хондриту С1 [McDonough, Sun, 1995]. Пробы U-003-2-03/11 и U-003-4-11/11 – растворы, отобранные в районе нефтяной площадки.

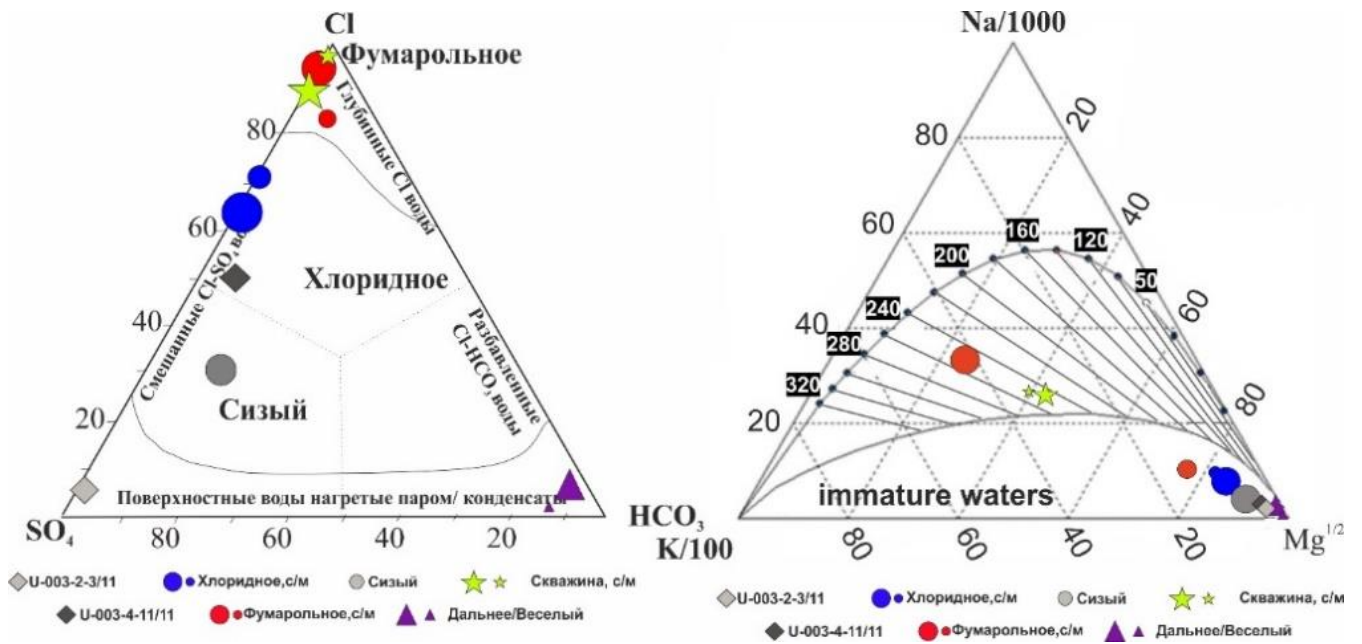


Рисунок 4. Графическое представление химического состава растворов исследуемых термальных озер на диаграмме Гиггенбаха.

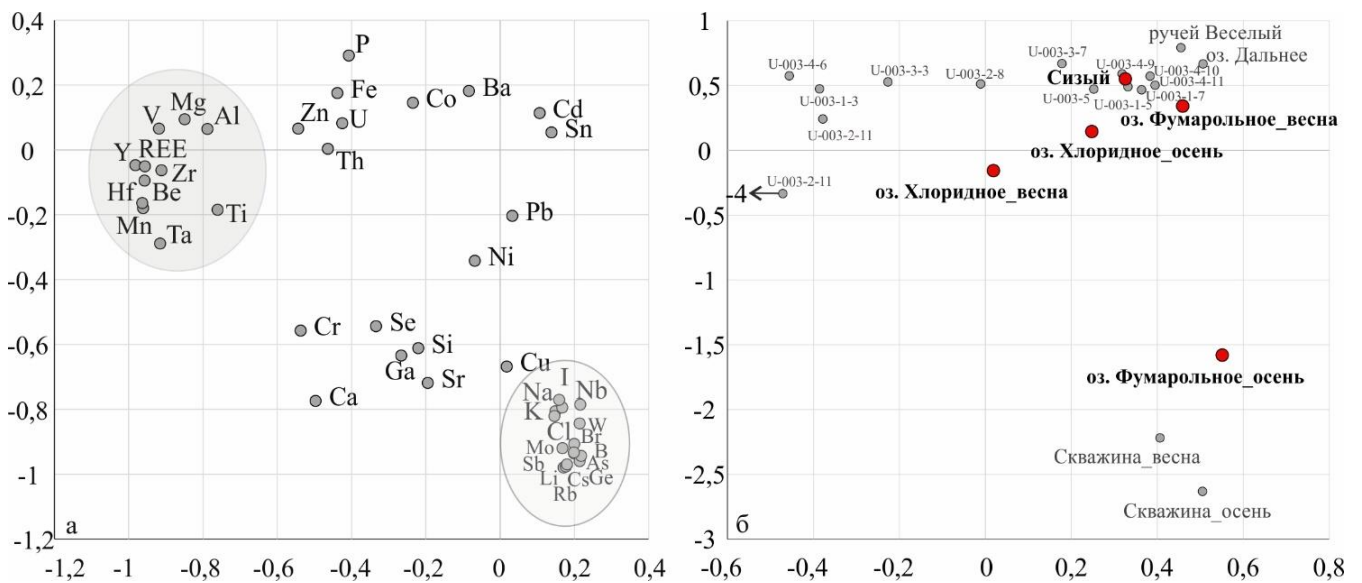


Рисунок 5. Визуализация статистической обработки данных химического состава исследованных термальных растворов методом PCA: (а) в координатах первой и второй главной компоненты; (б) в значениях первой и второй главной компоненты.

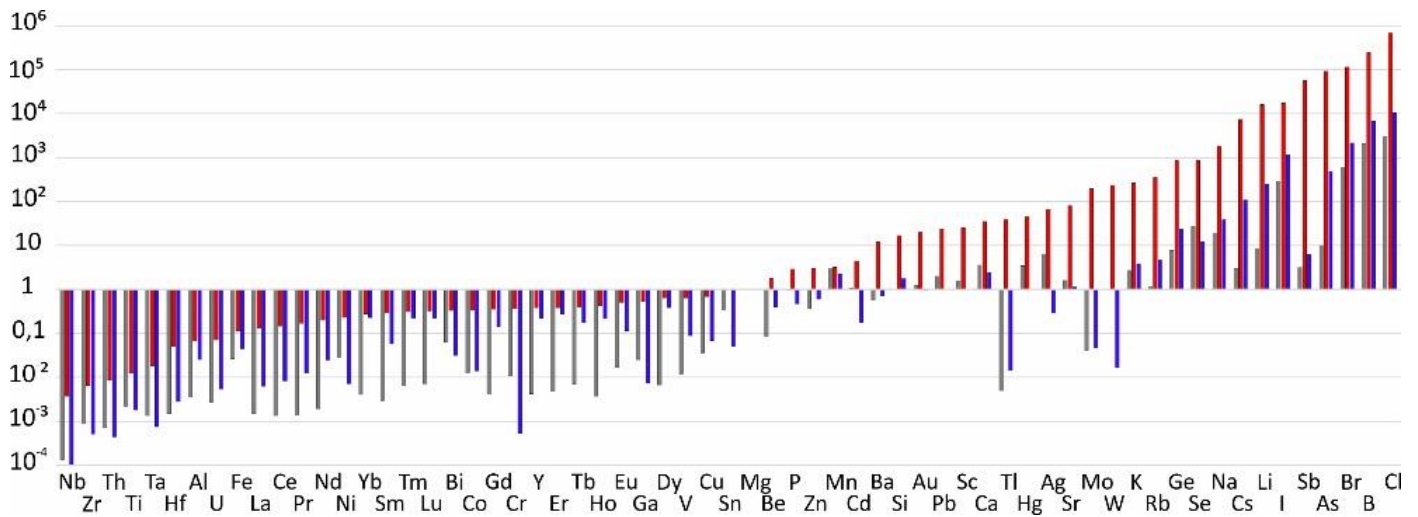


Рисунок 6. Фактор обогащения химическими элементами (ETR), в термальных водах котла Сизый. Фактор обогащения определяется как: $F_i = (C_i/C_{ref})_f / (C_i/C_{ref})_r$, где C_i - концентрация химического элемента, C_{ref} - концентрация эталонного элемента, индексы f и r относятся к концентрациям во флюиде и породе соответственно. В качестве эталонного элемента для термальных растворов обычно используется Mg, из-за его более низкой чем у Na мобильности при высокой температуре [Taras, 2008]. Значения ETR близкие к 1 указывают на конгруэнтное растворение горных пород, ETR > 1 указывает на поступление химических элементов извне, возможно с магматическими газами, ETR < 1 – на низкую мобильность и осаждение с минеральными фазами. Красные столбы - озеро Фумарольное; черные - озеро Хлоридное; серые - котел Сизый.

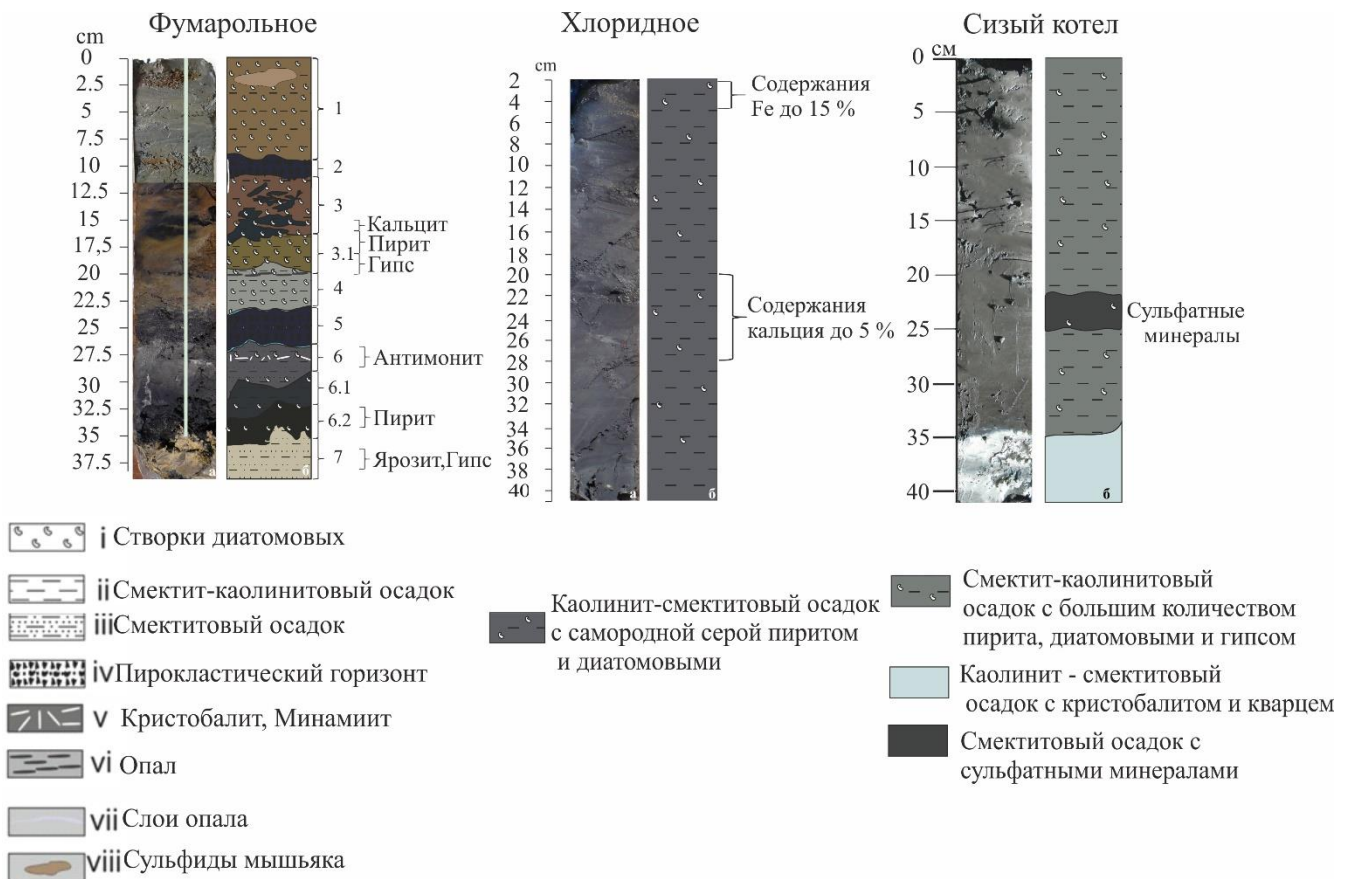


Рисунок 7. Схематическое строение кернов донных отложений исследуемых озер.

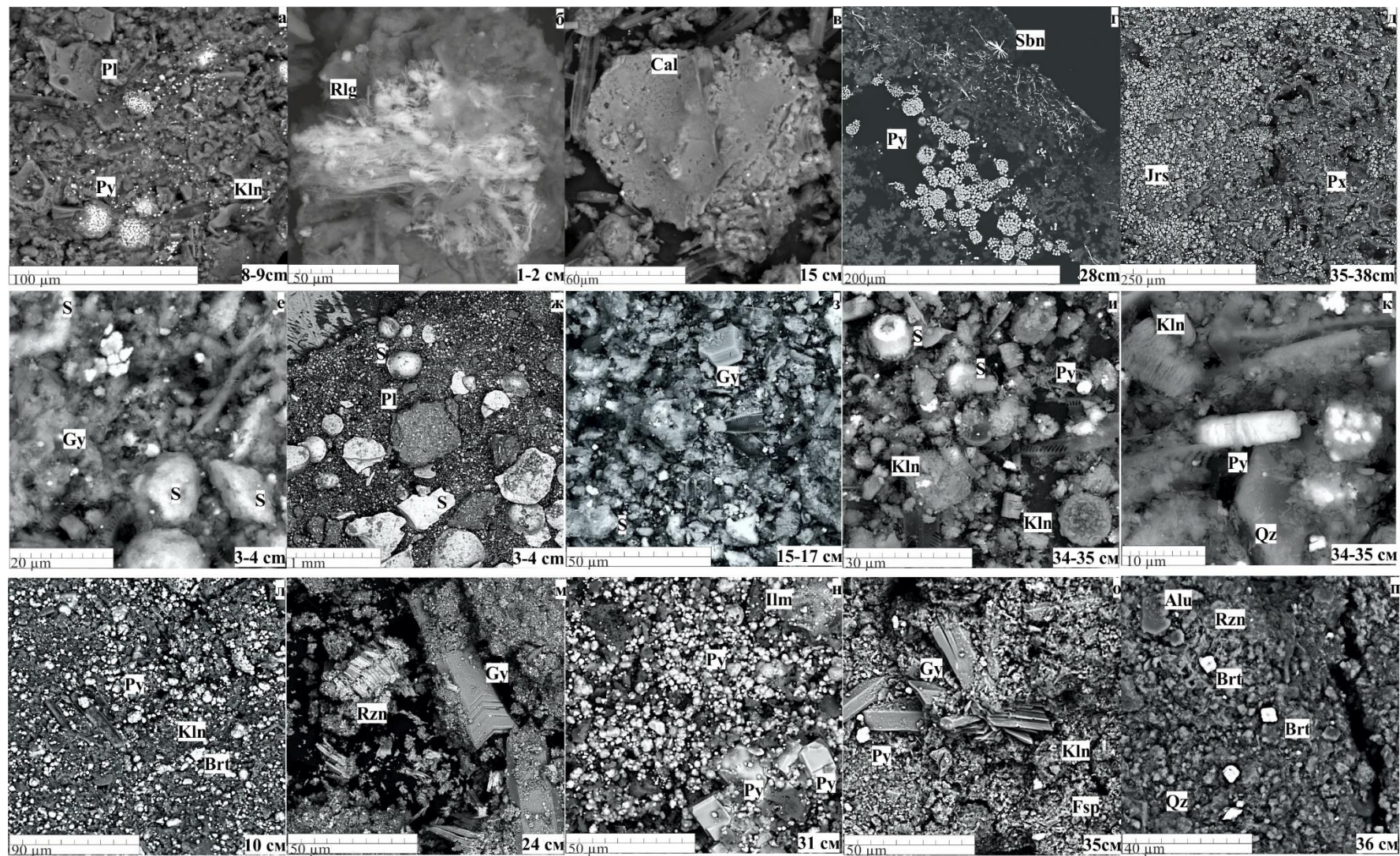


Рисунок 8. Минеральный состав донных отложений исследованных озер, данные СЭМ: а-д – озеро Фумарольное; е-к – озеро Хлоридное; л-п – котел Сизый. Qz – кварц; Pl – плагиоклаз; Py – пирит; Rzn – роценит, Rlg – реальгар, Cal – кальцит, Sbn – антимонит, Px –пироксен, Jrs – ярозит, S – самородная сера, Gy – гипс, Kln – каолинит, Brt – барит, Alu – алунит, Fsp– калиевый полевой шпат.

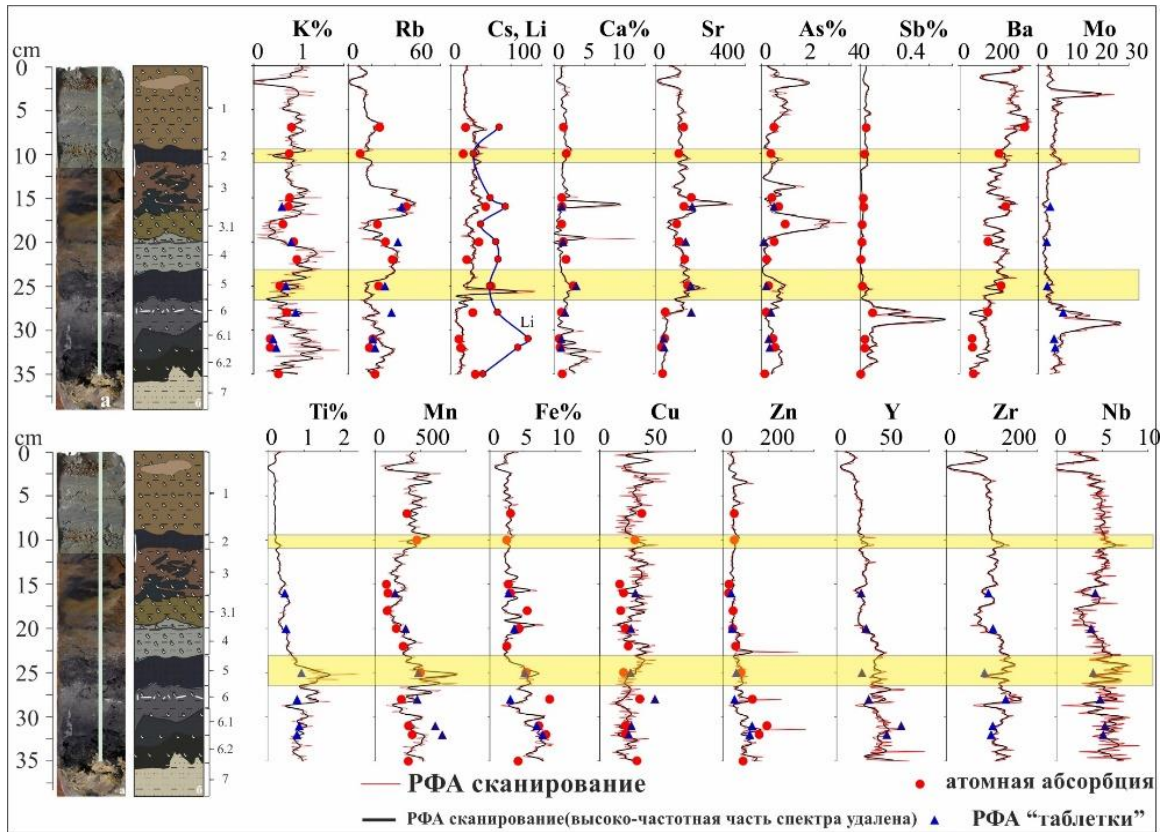


Рисунок 9. Данные элементного анализа, полученные с помощью сканирования методом РФА СИ (красная линия). Черная линия – высокочастотная шумовая составляющая сигнала удалена. Красные точки – значения концентраций элементов, определенных методом ААС. Концентрация элементов выражена в ppm, кроме тех случаев, где указаны проценты. Линия сканирования указана на фото ядра. Желтые полосы- границы пирокластических слоев С-2 и С-5.

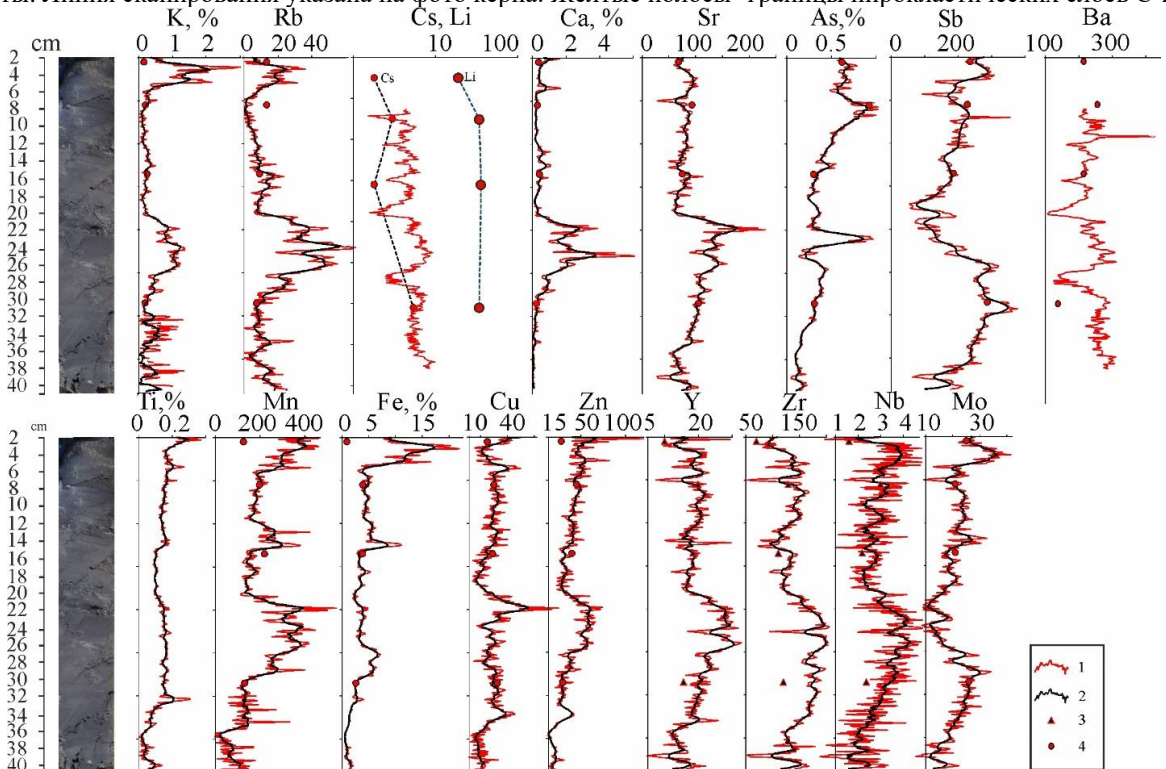


Рисунок 10. Данные элементного анализа, колонки донных отложений озера Хлоридное, полученные с помощью сканирования РФА СИ – 1, 2 – высокочастотная шумовая составляющая сигнала удалена, 3 – значения концентрации элементов, полученные с помощью стандартной методики внешнего стандарта РФА СИ, 4 – значения концентраций элементов, определенных методом ААС. Концентрация элементов выражена в ppm, кроме тех, что указаны в процентах.

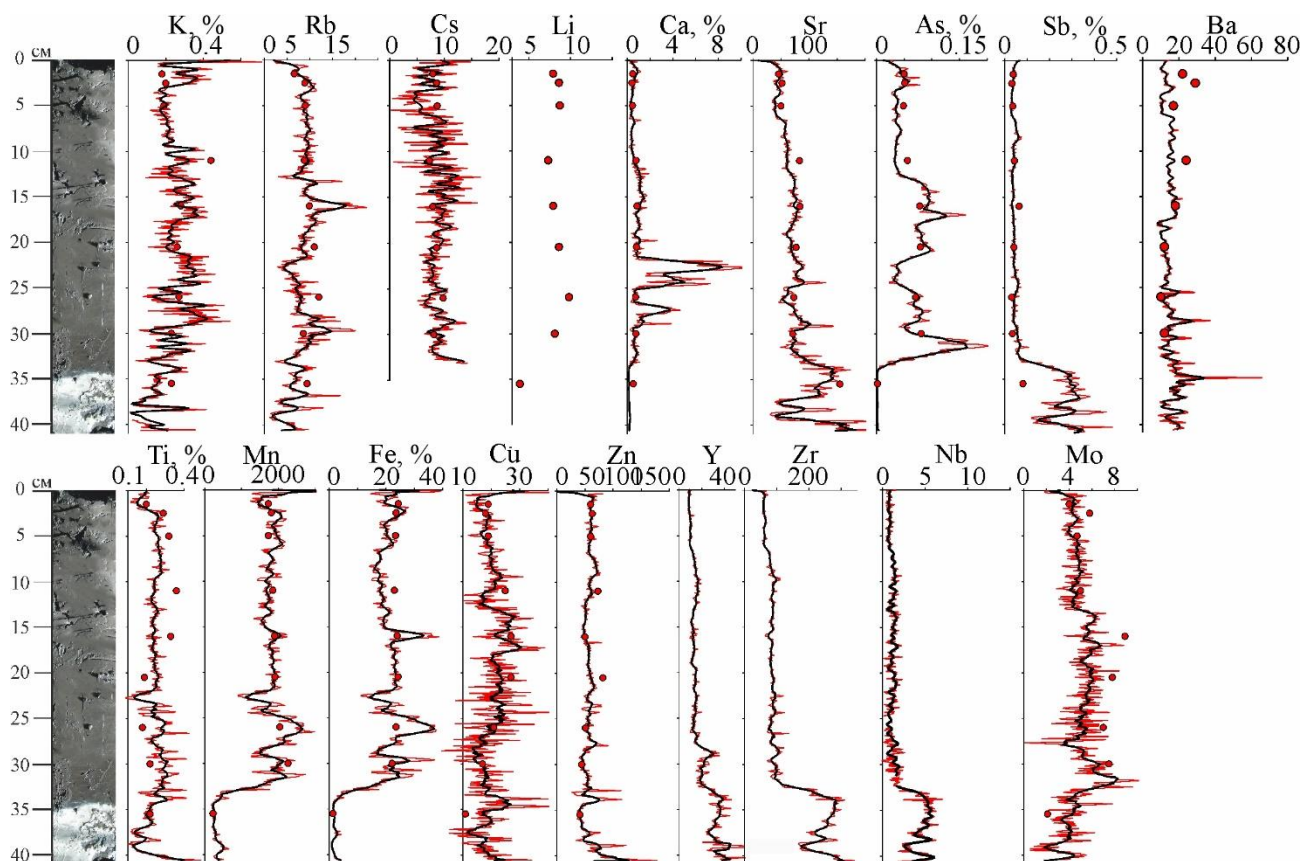


Рисунок 11. Данные элементного анализа, колонки донных отложений котла Сизый, полученные с помощью сканирования РФА СИ. Концентрация элементов выражена в ppm, кроме тех, что указаны в процентах. Красные точки – значения концентраций элементов, определенных методом ААС.

Таблица 1. Геохимические ассоциации элементов в озерных отложениях, рассчитанные методом анализа главных компонент

Озеро	Компонента	Ассоциация элементов	Минеральная фаза:
Фумарольное	PC1 (31,8%)	Ti- Fe-Zn-Y-Zr-Nb	Обломки магматических пород
	PC2 (16,5%)	As-Mo-Sb	Сульфиды мышьяка осажденные совместно с антимонитом.
	PC2 (16,5%)	K-Rb-Cs	Элементы (Lile), вероятно, сорбированные глинистыми частицами
	PC3 (11,1%)	Ca-Mn-Ba-Sr	Сульфатные и карбонатные минералы, в частности, барит, гипс, кальцит.
	PC4 (7,2%)	As	Сульфиды мышьяка
Хлоридное	PC1 (39,9%)	K-Ca-Mn-Zn-Rb- Sr-Y-Zr-Nb	Обломки магматических пород
	PC2 (15,7%)	Fe-As	Самородная сера в ассоциации с пиритом
	PC2 (15,7%)	Ba-Sb	Барит и антимонит, встречающиеся в ассоциации
	PC3 (13%)	Ti-Fe-As-Sb	Пирит с примесями мышьяка в ассоциации с минералами оксидов титана и антимонита
Сизый	PC1 (48,3%)	Mn-Fe-As	Пирит с примесями марганца и мышьяка
	PC2 (13,8%)	K-Ti	Обломки магматических минералов
	PC3 (8,4%)	Ca	Гипс, ангидрит
	PC4 (6,6%)	Ca-Cu-Zn	Сульфаты

Таблица 2. Содержание $\delta^{13}\text{C}$ ‰ в CO_2 , выделившемся при разложении осадка оз. Фумарольное ортофосфорной кислотой (H_3PO_4) без обработки реагентами и после выщелачивания перекисью водорода (H_2O_2) и соляной кислотой (HCl)

Слой (см)	T= 2 час ^{13}C	T= 24 час ^{13}C	T= 7 суток ^{13}C
C-3.1 (15-18)	-31.5	нет сигнала	-31.9
C-3.1 + H_2O_2	нет сигнала	-22.1	-2.6
C-3.1 + HCl	-30.4	-30.3	-29.9
C-6.1 (30-33)	нет сигнала	нет сигнала	-24.7
C-6.1 + H_2O_2	нет сигнала	-10.3	-7.05
C-6.1 + HCl	нет сигнала	-15.8	-18.9

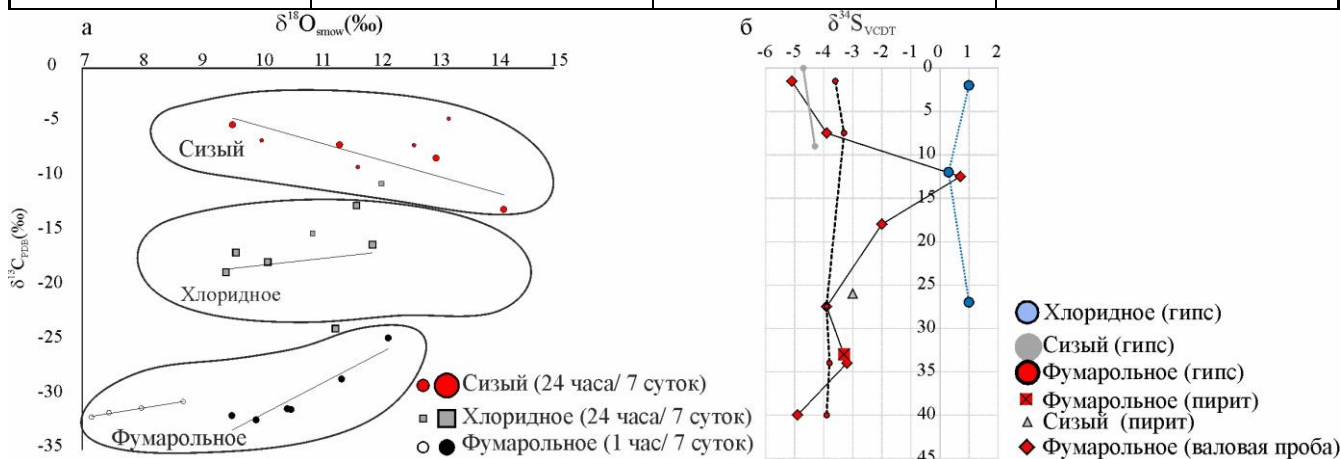


Рисунок 12. Изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в валовых пробах донных отложений термальных озёр – а. Изотопные отношения $\delta^{34}\text{S}$ в гипсах и сульфидах донных отложений термальных озёр – б.

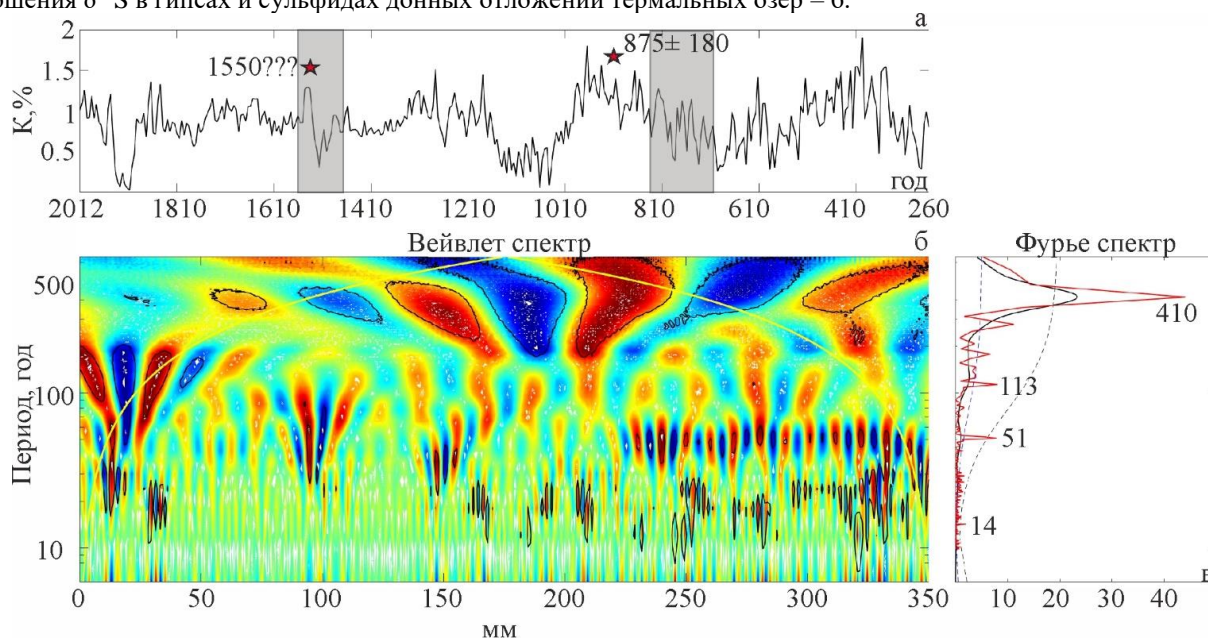


Рисунок 13. Вейвлет спектр калия вдоль керна донных отложений оз. Фумарольное: а- распределение калия по разрезу, использованное для вейвлет анализа, б- локальный вейвлет спектр, построенный с использованием Морлет вейвлета, нормализованный на $1/\sigma^2$. Толстым черным контуром выделены области с доверительной вероятностью более 95% для red-noise процесса с коэффициентом lag-1=0.72. Желтая линия обозначает "конус влияния", в пределах которого краевые эффекты приобретают существенное значение, в – Фурье спектр распределения калия нормированный на N/σ^2 (сплошная красная линия), глобальный вейвлет спектр (сплошная черная линия), голубая прерывистая линия – среднее значение спектра красного шума. Черная пунктирная линия – 95% доверительный интервал. Красные звезды –1550 лет, предположительно извержение вулкана Малый Семячик [Siebert et al., 2011]; возраст 875 ± 180 извержения вулкана Кихпинич по данным [Брайцева, 1985]. Серые прямоугольники – расположение тефровых слоев C2 и C5, учитывая скорость осадконакопления 0.2 мм / год, определенную по ^{210}Pb .