

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской
академии наук

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.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-
минералогических наук

Научный руководитель
д. г.-м. н. Жмодик Сергей Михайлович

Новосибирск – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ	15
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА	25
2.1. Геология и тектоника кальдеры вулкана Узон	25
2.2. Современная гидротермальная активность	30
2.2.1. Гидрохимические характеристики термальных проявлений	34
2.3 Структура конвективных ячеек гидротермальной системы Узон и генезис гидротермальных растворов	37
2.4 Термальные озера	40
2.4.1 Озеро Фумарольное	42
2.4.2. Озеро Хлоридное	45
2.4.3 Сизый котел	47
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
3.1. Полевые исследования	49
3.2. Лабораторные исследования	50
ГЛАВА 4. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ (ВЕЙВЛЕТ АНАЛИЗ)	57
4.1 Теория Вейвлет анализа. Выбор Вейвлета. Граничные условия	57
4.2. Верификация алгоритма программы вейвлет и Фурье анализа	63
ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ	70
5.1. Особенности растворов термальных озер	70
Резюме к параграфу 5.1	85
5.2. Особенности донных отложений термальных озер	95
5.2.1 Озеро Фумарольное	95
Минеральный состав вещества (Рентгенофазовый анализ, СЭМ)	100
Минеральный состав тефровых слоев С-2 и С-5. Тефрохронологические исследования.	106
Изотопный состав углерода и серы в минералах донных отложений	126

Рентгенофлуоресцентный анализ и обработка РФА данных методами кластерного, Вейвлет и Фурье анализов.	130
Резюме к параграфу 5.2.1	135
5.2.2. Озеро Хлоридное	138
Минеральный состав вещества (рентгенофазовый анализ, СЭМ)	140
Изотопный состав углерода, кислорода и серы в минералах донных отложений озера Хлоридное.	143
Рентгенофлуоресцентный анализ. Статистическая обработка данных.	144
Резюме к параграфу 5.2.2	147
5.2.3. Сизый котел	149
Минеральный состав вещества (рентгенофазовый анализ, СЭМ)	152
Изотопный состав углерода, кислорода и серы в минералах донных отложений котла Сизый	156
Рентгенофлуоресцентный анализ. Статистическая обработка, вейвлет и Фурье анализы данных РФА-СИ.	157
Резюме к параграфу 5.2.3	162
Резюме к параграфу 5.2	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	179

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения озер представляют собой образования, характеристика которых является важнейшей для оценки условий формирования, как самих осадков, так и окружающей среды. Донные отложения содержат в себе информацию об историческом развитии озера, а их химический состав определяется геолого-геоморфологическими особенностями водосборного бассейна, тектонической, магматической и гидротермальной активностью, а также изменениями климатических условий [Пампура, 1993; Субетто, 2009]. Процесс формирования донных отложений озер включает в себя физические (физическое выветривание), химические (химическое выветривание) [Demina L. L. et al., 2018; Strakhovenko V. et al., 2015, 2020] и биогеохимические факторы (жизнедеятельность микроорганизмов), а их состав отражает эти процессы [Страховенко, 2010]. На вариации содержаний химических элементов в разрезах донных отложений также оказывают влияние климатические изменения [Carlson et al, 2007; Dobrzinski et al, 2004, Swindles G. T. et al., 2013; Arienzo et al, 2017] и последующее минералогическое преобразование осадков в процессе диагенеза [Fernandes, 1997; Leonova G. A. et al., 2018].

Вариации содержаний химических элементов и соотношений их изотопов используются при палеоклиматических реконструкциях, построении моделей предполагаемых климатических изменений в будущем, выявлении источников поступления химических элементов в водоемы, а также для исследования диагенетических процессов, приводящих к перераспределению химических элементов в донных отложениях и отражающих физико-химические изменения окружающей среды.

Отдельно стоит упомянуть вулканические и термальные озера, где к вышеперечисленным процессам, влияющим на формирование донных отложений, добавляются также и процесс привноса химических элементов термальными водами. При этом вариации изменения физико-химических параметров гидротермальных растворов, питающих термальные источники, обычно мало варьируют во времени, и являются относительно стабильными в масштабах первых десятилетий [McColl, 1973], в то время, как на тысячелетних периодах их состав и физические параметры могут претерпевать значительные изменения. Активизация вулканической деятельности с катастрофическими явлениями приводят к значительным изменениям условий осадкообразования термальных озер [Арсанова, 2014], и отражаются на вещественном и микроэлементном составе осадков. Можно предположить, что стратифицированные осадки

термальных источников сохраняют признаки, которые позволяют определить изменения в геотермальной и вулканической активности данной области [Marchetto, 2015].

Отложения термальных источников, также, содержат в себе данные о геохимических особенностях гидротермальных процессов, а также о микробиологической деятельности.

Изучение квазипериодических изменений вулканической активности в прошлом чрезвычайно важно при построении моделей поведения климата в будущем. А донные отложения термальных озер, потенциально содержащие маркеры этих изменений являются прекрасным объектом для изучения. При этом сама вулканическая активность подвержена «квазипериодическим циклам», имеющим как эндогенное, так и экзогенное происхождение [Emter, 1997, Добрецов, 2015].

Исследования периодических изменений вулканической активности затруднительно вследствие малого количества исторически точных записей об извержениях на планете. Поэтому представляется актуальным использовать для этого донные отложения термальных озер, в которых могли сохраниться прокси квазипериодических изменений геотермальной активности.

Кроме того, в донных отложениях термальных озер в процессе диагенеза возможно перераспределение химических элементов и формирование зон сульфидного и минерального обогащения, что в совокупности с большим привносом, растворенного минерального вещества геотермальными водами создает прекрасную модель современного рудообразования.

В настоящее время изучению донных отложений вулканических озер планеты посвящено множество работ, направленных в первую очередь на выявление индикаторов климатических и физико-химических изменений внешней среды [Marchetto A. et al., 2015; Li Y. et al., 2018; Wu J. et al., 2019], мониторингу вулканической активности [Pasternack and Varekamp 1997; Rouwet 2014], изучению процессов выщелачивания горных пород под воздействием высокореактивных растворов [Delmelle and Bernard 1994; Christenson and Wood 1993]. Наряду с этим вулканические озера служат объектом для исследования глубинных магматических очагов и связанных с ними геотермальных рудных месторождений [Varekamp, 2015; Shinohara, 2015; Mercedes-Martín, 2019; Mercedes-Martín, 2017].

Изучение геохимических свойств термальных озер Узона и специфических аспектов современного минералообразования, происходящих во время формирования донных отложений с участием микроорганизмов является важной особенностью данного исследования. Химический состав донных отложений термальных озер кальдеры Узон, находящихся в зоне современной гидротермальной активности может служить источником данных об изменении гидротермальной активности данного региона во времени. По этим причинам, считается важным изучение геохимических особенностей донных отложений термальных озер, в частности, кальдеры Узон.

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

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 т.д.
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.

Фактический материал и методы исследования.

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

Исходным материалом для лабораторных исследований послужили три колонки донных отложений длиной 40 см, проанализированных с шагом 1мм и 20 проб растворов термальных вод. Минеральный состав изучен по 10 аншлифам и 20 препаратам, подготовленным для микроскопического исследования на сканирующем электронном и световом микроскопах.

Лабораторные методы исследования. Метод сканирования РФА-СИ (станция коллективного пользования СЦСТИ (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения), накопитель ВЭПП 3, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН), использовался для определения химического состава донных отложений термальных озер. Исследования проводились автором лично. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)

(выполнен в аналитическом центре Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН), аналитик Букреева Л. Д.) был использован для определения широкого спектра химических элементов в донных отложениях термальных озер кальдеры Узон. Полученные с помощью ААС данные о химическом составе исследуемого материала были использованы для преобразования распределения флуоресцентных гамма-квантов в концентрации элементов по методу внешнего стандарта, а также для верификации данных РФА СИ. Гранулометрический анализ керн донных отложений озера Фумарольное проведен на лазерном анализаторе размера частиц Fritsch analysette 22 MicroTech в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН в лаборатории почвенно-физических процессов (аналитик к.б.н. Чумбаев А.С.).

Для определения скорости осадконакопления было выполнено датирование донных отложений по ^{210}Pb (в соответствие с моделью постоянного потока ^{210}Pb) в ИГМ СО РАН, аналитики к.г.м.н. Мельгунов М.С. и Кириченко И.С.

Анализ быстроизменяющихся параметров (рН, Eh, Т, концентрации O_2 и HS^-) водных растворов источников и озер проводился на месте отбора проб с помощью многоканального комбинированного анализатора воды АНИОН4151. Значение рН измерялось комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 Eh определялся платиновым электродом (ЭПП-101) с хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродом сравнения с учетом стандартного электродного потенциала. Для измерения концентрации анионов HS^- были использованы ионоселективный электрод ЭКОМ-S²⁻ и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ1М3.1. Концентрации растворенного кислорода определялись амперометрическим сенсором парциального давления кислорода с газопроницаемой мембраной (электрод Кларка). Дополнительно концентрации O_2 и HS^- контролировались при помощи мобильных тестов фирмы MERCK, Германия (аналитик Огородникова О.Л., Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН)).

В лабораторных условиях проводился анализ анионного состава растворов методом ВЭЖХ (хроматограф Prominence 20 LC, «Shimadzu», Япония) с использованием ионообменной колонки Star-Ion A300 (Phenomenex, США) и кондуктометрического детектора (аналитик Огородникова О.Л., ИК СО РАН); содержание микроэлементов определяли методом ИСП-МС

Главные минералы, слагающие осадок оз. Фумарольное, были диагностированы с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН 4, Cu-анод) в ИГМ СО РАН (аналитик Мирошниченко Л. В.).

Содержание микроэлементов тефровых горизонтов определяли методом ИСП-МС на приборе Element Finnigan MAT (аналитик И.И. Николаева ИГМ СО РАН)

Состав и микроморфология минералов исследованы на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TescanOrsayHolding) с системами микроанализа AztecEnergy/INCA

Energy 450+ XMax 80 и INCAWave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd), позволяющими изучать микро- и наноразмерные частицы под руководством к.г.-м.н. Н.С. Карманова (операторы Лазарева Е.В., Кириченко И.С.).

Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в валовых пробах и $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества определялся на масс-спектрометре FINNIGAN MAT-253 с приставкой GasBench II для анализа изотопов углерода в карбонатах в проточном (чистый He) режиме и с приставкой Flash EA 1112. Изотопные значения $\delta^{13}\text{C}$ приводятся относительно стандарта V-PDB. Точность определения $\delta^{13}\text{C}$ составляла $\pm 0.1 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} \pm 0.1 \text{ ‰}$ (аналитик д.г.м.н. Пономарчук В.А.)

Анализ изотопного состава серы проведён в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на базе Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск) под руководством д.г.-м.н. В.Н. Реутского.

Выявление особенностей и закономерностей в распределениях химических элементов в донных отложениях термальных озёр было выполнено с помощью методов математического спектрального анализа (вейвлет и Фурье анализы); программный код расчёта вейвлет и Фурье спектров на основе алгоритма [Torrence et al., 1997] был создан Кириченко И.С.

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

3. Данные Фурье и вейвлет-анализов для фрагментов колонок донных отложений озера Фумарольного (растворы которого наименее разбавлены поверхностными водами), свидетельствуют о квазипериодичностях в распределении, щелочных элементов (K, Rb, Cs),

частоты которых соответствуют периодам изменения приливных сил и вулканической активности.

Научная новизна. Личный вклад.

Впервые для термальных озёр кальдеры вулкана Узон проведено комплексное исследование донных отложений трёх водоёмов (озера Фумарольное, озера Хлоридное, котла Сизый), включающее: определение химического состава донных отложений озёр с разрешением 1 мм. Определены особенности накопления макро и микроэлементов (от К до Cs).

На основе этого выявлены геохимические индикаторы изменения гидротермальной активности региона и проведено сопоставление с изменением вулканической активности за последние 2000 лет на территории Камчатки. Впервые было установлено, что концентрации некоторых химических элементов (в частности К, Rb, Cs.) в донных отложениях термальных озёр периодически варьируют. Выявлены периоды, соответствующие периодам циклических изменений в вулканической и сейсмической активности, данного региона (Камчатка) за последние 2000 лет.

Впервые в осадках озера Фумарольное обнаружен кальцит. Выявлены особенности изотопного состава С, О и S в различных минералах и валовых пробах гидротермальных донных отложений.

Автор принимал участие в экспедиционных работах и лично отбирал колонки керн с сохранением структуры донных отложений термальных озёр Камчатки. В лабораторных условиях автором была проведена пробоподготовка отобранного материала для сканирования и проведено сканирование РФА-СИ на станции общего пользования в ИЯФ СО РАН с использованием оборудования ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4М». При непосредственном участии автора изучен минеральный состав донных отложений методом электронной сканирующей микроскопии, а также проведены гамма-спектрометрические исследования. Для выяснения закономерностей в распределении химических элементов в кернах донных отложений, изучаемых озёр автором был написан и реализован программный код, рассчитывающий вейвлет и Фурье спектры.

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); как модель гидротермального минералообразования и применяться для уточнения минералого-геохимических и изотопных параметров минеральных месторождений различных регионов.

Апробация и реализация работы

Защищаемая работа с 2012 года выполнялась в лаборатории геохимии благородных металлов, редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН. Результаты по теме работы были представлены на конференциях:

1. Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 120-летию со дня рождения Феликса Николаевича Шахова «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах» (г. Новосибирск, 28-30 октября 2014 г.);
2. XX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения "СИ-2014" (г. Новосибирск, 7-10 июля 2014, ИЯФ СО РАН);
3. Всероссийское совещание «Флюидный режим эндогенных процессов континентальной литосферы» (г. Иркутск, 6-9 октября 2015 г.);
4. XV Международное совещание по геологии россыпей и месторождений кор выветривания «Россыпи и месторождения кор выветривания: изучение, освоение, экология» (г. Пермь, 24-28 августа 2015 г.)
5. European Geosciences Union General Assembly 2016 (Vienna, Austria, 17 – 22 April 2016);
6. The 8th International Siberian Early Career GeoScientists Conference (Novosibirsk, Russia, 13-24 June 2016)
7. V Всероссийская научно-практическая конференция “Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии”, посвященная 45-летию Геологического института СО РАН (г. Новосибирск, 27-31 августа 2018 г.)
8. Всероссийская конференция по петрологии и геохимии зон перехода «океан-континент», посвященная памяти Олега Назаровича Волинца Волинцовские чтения (г. Петропавловск-Камчатский, 25 – 29 сентября 2018 г.)
9. VII Всероссийский симпозиум с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и XIV Всероссийские чтения памяти акад. А.Е. Ферсмана «Рациональное природопользование» и «Современное минералообразования» (Чита, 22–25 августа 2018 г.)
10. 16th international symposium on water-rock interaction, WRI 2019 and 13th international symposium on applied isotope geochemistry, 1st iagc international conference (Tomsk, 21-26 июля 2019 г.)
11. Goldschmidt, 2019 (Barcelona, Spain, 18-23 August 2019);
12. XXIV Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения "СИ-2022" (г. Новосибирск, 27-30 июля 2022, ИЯФ СО РАН);

13. Всероссийская конференция, посвященная 300-летию РАН «Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований», (г. Москва, ИГЕМ РАН, 29 ноября – 01 декабря 2023 г.).

Основные результаты работы опубликованы в 8 статьях в 11 материалах конференций и тезисах.

Публикации в рецензируемых журналах:

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).

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.

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).

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.

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.]

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. - Т. 581–582. – С. 460–471. (Тестирование метода сканирования для различных объектов)

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.

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:

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.

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.

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.

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)

Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Толстов А.В., Карманов Н.С., Дарьин А.В. **Кириченко И.С.,** 2018. Распределение элементов в тонкослоистых 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)

Кириченко И.С., Жмодик С.М., Лазарева Л.В. Геохимические индикаторы палеосейсмичности на основе данных изучения осадков озера Фумарольное (Камчатка, Узон) //

Волынцовские чтения. Материалы I Всероссийской конференции по петрологии и геохимии зон перехода «океан-континент», посвященной памяти О.Н. Волынца. – Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2018. – С. 18-19.

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.

Lazareva E., Zhmodik S., Karmanov N., Dar'In A., **Kirichenko I.**, Dobretsov N., Tolstov A. Layered nb-ree ores in the tomtor 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.

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.

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.

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.

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. В ней содержится 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 научное руководство, 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. 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.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Уникальным природным объектом являются вулканические озера. Вулканические озера — это обобщающий термин редких природных объектов, мест пересечения гидротермальных систем с дневной поверхностью [Christenson, 2015]. Вулканические озера считаются частью геотермальных систем, возраст которых может достигать от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч лет [Grindley 1965].

Повышенный интерес исследователей к современным растворам в гидротермальных областях тектоно-магматической активности, где возможны непосредственные измерения их физико-химических параметров, связан с проявлениями современного минералообразования, а также нефтепроявлениями в зонах разгрузки гидротермальных систем [Набоко, 1980].

Геотермальными системами считаются термоаномалии верхних частей земной поверхности, характеризующиеся поверхностной гидротермальной активностью [Набоко, 1980] и состоящие из массива горных пород (конвективных ячеек) и горячего флюида, циркулирующего по этим ячейкам, по поровому пространству в породах, по трещинам в них или по тектоническим дренам [Arnórsson et al., 2007].

В качестве флюида в основном выступает метеорная или морская вода, смешанная с летучими магматическими компонентами или магматогенным флюидом [Arnórsson et al., 2007; Арсанова, 2014]. Под летучими магматогенными компонентами подразумеваются H_2S , CO_2 , SO_2 , H_2 , HCl , HF , также многие металл-хлористые и металл фтористые соединения, которые при осаждении образуют рудные залежи [Arnórsson et al., 2007; Hedenquist and Lowenstern, 1994]. Воды вулканических озер, являются высокоминерализованными растворами, богатыми разнообразными химическими элементами и различаются по физико-химическим параметрам.

Разница в физико-химических характеристиках гидротермального раствора зависит от того, на какой глубине происходит отделение летучего эндогенного флюида от магмы [Набоко, 1980]. При этом из наиболее глубинных магм генерируются близнейтральные хлоридно-натриевые растворы богатые различными химическими элементами. Считается, что K, Na, B, Rb, Pb, Zn, Hg, As, Cd [Набоко, 1980; Symonds et al. 1987; Taran et al. 1995], Li, Cs, Ba, Sb, Mo, Cu [Арсанова, 2014; Набоко, 1974] имеют глубинное происхождение и попадают в вулканические озера путем смешивания поверхностных вод непосредственно с магматогенным флюидом либо путем растворения магматогенных газов в инфильтрационных водах. Наиболее высокие концентрации глубинных элементов наблюдаются в озерах, гидротермальные растворы которых

характеризуются повышенной температурой и минерализацией, $5 < \text{pH} < 9$, а также высокими содержанием анионов хлора [Карпов, 1998; Набоко, 1974; Арсанова, 2014; Zhang 2015].

Флюид, циркулирующий в гидротермальной системе, подразделяется на первичный (зарождающийся на дне конвективной ячейки), состоящий из метеорной воды и летучих магматогенных компонент и вторичные флюиды. К первым относятся Na-Cl-флюиды, кислые сульфатные воды и рассолы, а последние являются следствием поднятия первичных флюидов к поверхности. При этой происходят фазовое разделение флюида, на жидкую и газовую составляющую, а также его смешивание и разбавление холодными поверхностными водами [Набоко, 1974; Арсанова, 2014; Arnórsson et al., 2007] (рисунок 1.1).

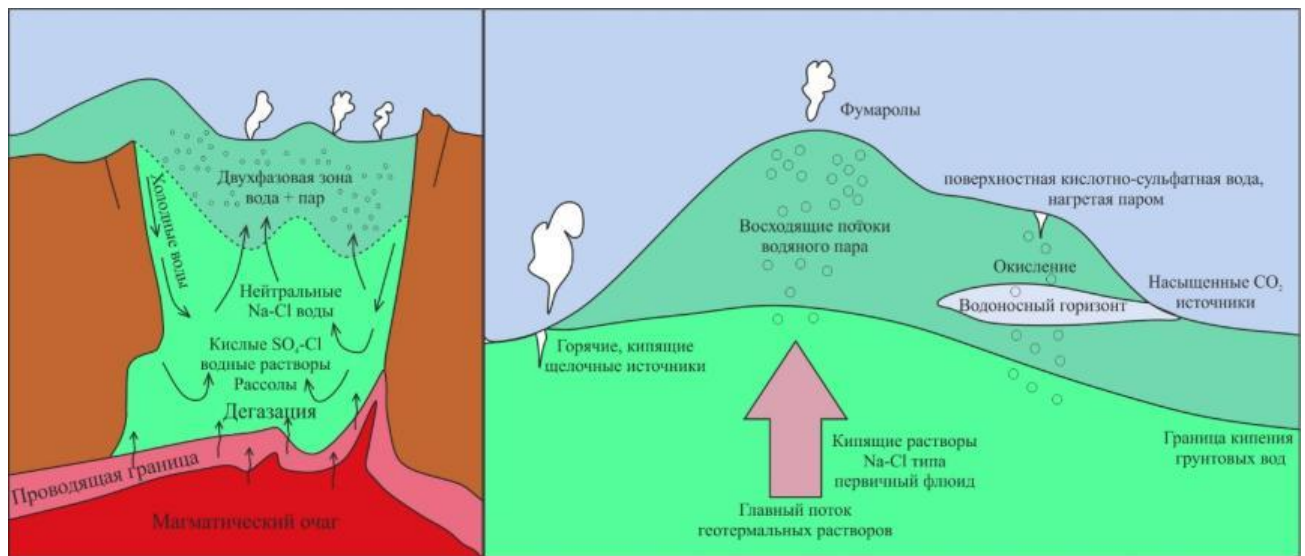


Рисунок 1.1. Схема образования первичных (слева) и вторичных (справа) гидротермальных флюидов [Arnórsson et al., 2007].

В зависимости от состава исходных магматических флюидов, степени их смешения с метеорной водой, а также от уровня выщелачивания горных пород самим гидротермальным раствором по мере продвижения его к поверхности образуются несколько типов гидротермальных флюидов [Arnórsson et al., 2007; Nicholson, 2012; Арсанова, 2014] (таблица 1).

Вулканические озера классифицируются, как по генетическому типу, так и по составу водных растворов, питающих их. Согласно [Christenson, 2015] (таблица 2) в рамках генетической классификации на основе данных о времени и статусе вулканизма региона, в котором находится озеро, вулканические озера подразделяются на: кратерные озера (G1, R1, T1, L1), кальдерные озера (G1, R1, T0, L1), озера-Маар (G0, R1, T1, L1), геотермальные озера (G0-1, R1, T1, L0-1), озера в вулканической среде (G1, R0, T0, L0), запрудные озера, вулканические озера (G0-1, R0-1, T0-1, L0), образовавшиеся в результате снеготаяния (G0-1, R1, T1, L1).

Таблица 1. Основные свойства гидротермальных растворов.

Тип флюида	Характеристики
Первичные флюиды	
Na-Cl растворы	Глубинный наименее разбавленный поверхностными водами флюид. Концентрация хлоридов от $n \cdot 100$ ppm до $n \cdot 1000$ ppm; основной растворенной солью является NaCl. Соленость определяется наличием растворенных солей, поступающих с магматическим флюидом или связанных с выщелачиванием горных пород. Главным анионом является Cl, сульфатов и бикарбонатов на порядок меньше. pH растворов является слабокислым, щелочным или нейтральным. Концентрация Na и K соотносятся, как 10:1. В растворе микроэлементы (Ag, Fe, Cu, Pb, Zn) находятся, преимущественно, в катионной форме и их концентрации зависят от вторичного сульфидного минералообразования. Такие элементы, как Br, I, As, Mo, W в растворе образуют крупные анионные комплексы или оксианионы и имеют высокую подвижность. Наиболее высокие содержания фиксируются для Li и Cs по сравнению с флюидами другого типа. Характеризуются необычным соотношением Li: Rb: Cs = 100: 10: 10, несвойственным для горных пород и поверхностных вод.
Кислотные сульфатные флюиды	Глубинный кислотно-сульфатный флюид. Образуется путем перехода HCl и SO ₂ из магматического очага в циркулирующий по конвективной ячейке флюид. Кислотность обусловлена высоким содержанием HCl и HSO ₄ ⁻ может достигать значений pH=2. Главным анионом является SO ₄ ²⁻ . По сравнению с Na-Cl растворами кислотные глубинные флюиды обогащены Fe и Mg, содержат больше анионов SO ₄ ²⁻ . Этот флюид может быть обогащен хлором до 120 ppm.
Рассолы	Высококонтентрированные соляные растворы, образуются путем растворения эвапоритов водой метеорного происхождения или путем взаимодействия магматической HCl с минералами магматических пород. Флюиды содержат сложные комплексы металлов (Au, Ag, Cu, Mo, Pb, Sn, W, Zn) с анионами Cl ⁻ , HS ⁻ , OH ⁻ .
Вторичные Флюиды	
Кислые сульфатные поверхностные воды	Образуются при растворении геотермальных газов в приповерхностных насыщенных кислородом грунтовых водах. При этом, содержащийся в парогазовой смеси сероводород окисляется до серы и тиосульфатов, образуя залежи самородной серы. Характеризуются низким значением pH<1 и высокими концентрациями Si, Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Cr и других породообразующих элементов, попадающих в раствор путем выщелачивания окружающих пород.
Флюиды карбонатного типа	Низкотемпературные или холодные растворы, обогащенные CO ₂ с низкой минерализацией. Образуются в результате смешивания CO ₂ , содержащегося в парогазовых смесях, идущих с глубины, с поверхностными метеорными водами. Обладает нейтральным pH или близким к pH=7 значениям.
Смешанные флюиды (Сульфат-Хлоридные)	Могут образовываться различными способами: смешиванием вод различного типа на различных глубинах; окислением сероводорода в хлоридных водах; конденсацией вулканических газов в приповерхностных метеорных водах или на глубине; прохождением хлоридного флюида через сульфат содержащие толщи. Характеризуются pH 2-5, с равным содержанием анионов хлора и сульфатов.

Смешанные флюиды (Хлорид-Карбонатные)	Образуются путем, разбавления хлоридных флюидов поверхностными или карбонатными водами, pH растворов близок к нейтральному и равен обычно 6-8. Хлорид является главным анионов, концентрация бикарбоната может варьироваться
---------------------------------------	--

Таблица 2. Генетическая классификация вулканических озер.

Геотектоническая обстановка (G)	Связь между вулканизмом и образованием озера (R)	Промежуток времени, через который образовалось озеро после извержения (T)	Местоположение вулканического озера по отношению к вулканическому центру (L)
Моногенетическая* В.С. (0)	Слабая (0)	Продолжительный (0)	Вне жерла (0)
Полигенетическая* В.С. (1)	Сильная (1)	Короткий (1)	Над жерлом (1)

*- в данном случае по отношению к вулканическим системам (В.С.) обозначает единичное или многократное извержение.

Одновременно с этим вулканические озера можно классифицировать по происхождению и химическому составу питающих его растворов или просто по химическому составу. Главными параметрами, характеризующими геотермальные флюиды, являются общая минерализация раствора и pH [Arnórsson et al., 2007]. Химический состав вулканических озер широко варьирует от сильно разбавленных метеорными водами растворов до ультракислых и щелочных флюидов [Varekamp, 2000, 2015; Pasternack and Varekamp, 2007]. На основе данных кластерного анализа 373 вулканических озер в работе [Varekamp, 2000] была составлена классификация озер по химическому составу гидротермальных растворов, питающих их (рисунок 1.2).

На основе содержания в гидротермальном растворе анионов $\text{SO}_4 + \text{Cl}$ и pH в работе [Varekamp, 2000] выделено три типа озер: озера, преимущественно расположенные в кратерах активных вулканов с $\text{pH} < 3$ (кислые растворы), с общим содержанием анионов $\text{SO}_4 + \text{Cl} > 3000$ ppm; озера с низкой гидротермальной активностью (по сравнению с озерами первой группы), характеризуются pH от 1,5 до 9 и содержанием анионов от 10 до 3000 ppm (выделяются две подгруппы: с преимущественно щелочными растворами, $\text{pH} > 5$ и $10 \text{ ppm} < \text{SO}_4 + \text{Cl} < 200$ ppm; вторая подгруппа с pH от 1,5 до 9 и $200 \text{ ppm} < \text{SO}_4 + \text{Cl} < 3000$ ppm), в третью группу вошли озера в составе газов гидротермальных растворов которых преобладает CO_2 , характеризуется преимущественно нейтральным pH от 5 до 8,5 с низким содержанием $\text{SO}_4 + \text{Cl} < 10$ ppm.

Интерес к исследованию вулканических озер непрерывно растет. Первые исследования вулканических озер были направлены на изучение химического состава и физических параметров геотермальных растворов, питающих эти озера [Jolly, Hilary, 1968]. Одновременно с этим стали изучаться и микробные сообщества, обитающие в водоемах [Brown, 1973]. В настоящее время изучение вулканических озер связано, прежде всего, с мониторингом

вулканической активности [Mastin, Witter 2000; Delmelle et al., 1994; Caudron et al., 2017; Giggenbach, 1974; Giggenbach, Glover, 1975; Giggenbach 1983; Badrudin 1994] и с изучением процессов выщелачивания горных пород под воздействием высокореактивных растворов [Delmelle, Bernard 1994; Christenson, Wood 1993], кроме того исследования растворов термальных озёр помогают понять источник поступления химических элементов в них [Калачева и др., 2023; Калачева и др., 2022].

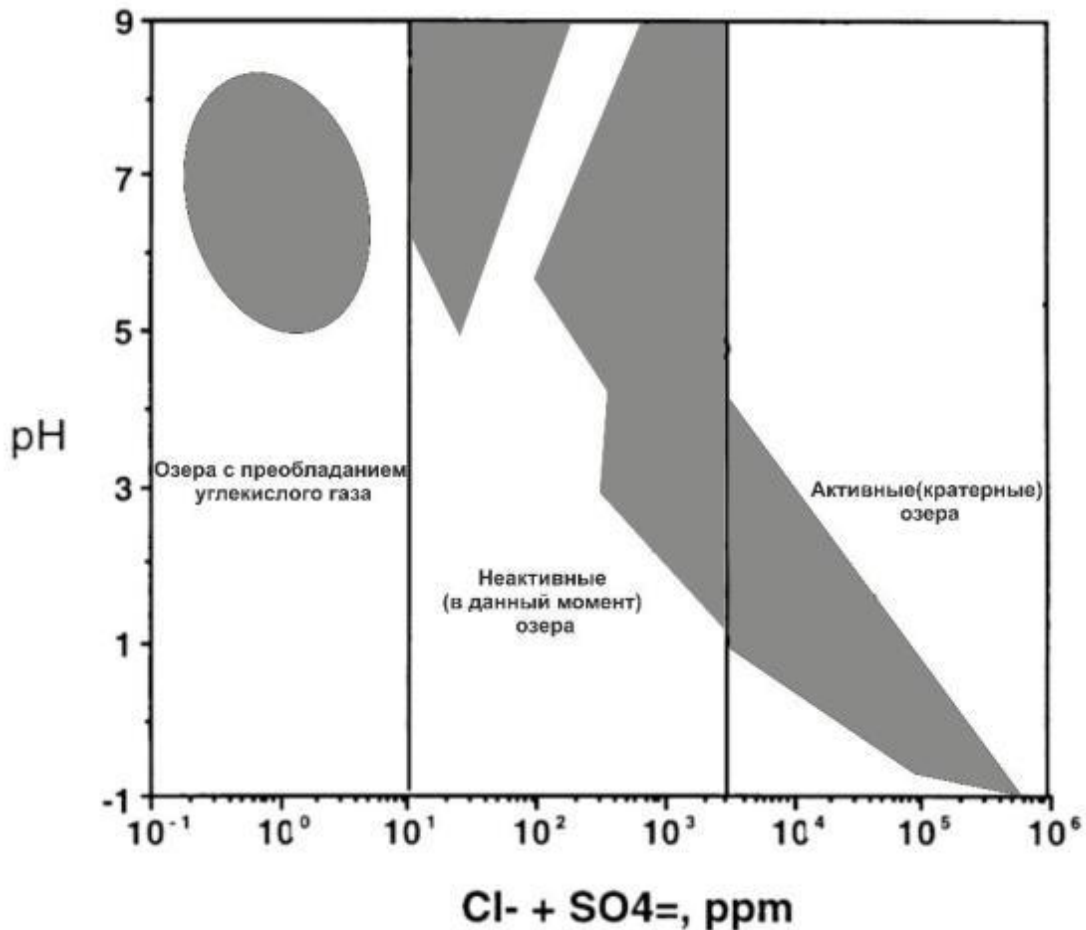


Рисунок 1.2. Классификация вулканических озёр по химическому составу термальных растворов, питающих озеро [Rouwet, 2014; Varekamp, 2000].

Помимо этого, в последнее время большое внимание уделяется послойному сканированию донных отложений вулканических озёр для изучения глобальных изменений окружающей среды [Martín-Puertas et al. 2009; Marchetto, 2015; Peti, 2020]. Кроме того, вулканические озера служат объектом для исследования глубинных магматических очагов и связанных с ними геотермальных рудных месторождений [Varekamp, 2015; Shinohara, 2015; Mercedes-Martín, 2019; Mercedes-Martín, 2017]

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 в интервале времен существования гидротермальных систем, порядка сотен тысяч лет [Арсанова, 2014]. Активизация вулканической деятельности с катастрофическими явлениями приводят к значительным изменениям условий осадкообразования термальных озер и отражаются на вещественном и микроэлементном составе осадков. Поэтому послойное изучение стратифицированных донных отложений вулканических озер чрезвычайно важно для понимания эволюции параметров гидротермальных растворов и механизмов, вызывающих их.

Вулканические озера расположены в зонах вулканической и геотермальной активности различных областей планеты. Геотермальные системы располагаются в зонах спрединга, вдоль континентальных окраин, а также вдоль границ сложных континентальных плит, в районах недавних разломов, надвигов и орогенеза. Это, прежде всего, территории Тихоокеанского вулканического «огненного кольца», зона Восточно-Африканского разлома; геотермальные области Срединно-Атлантического хребта, Тибетская геотермальная система и другие [Elders and Moore, 2016] (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3. Распределение вулканов в Тихоокеанском вулканическом «огненном кольце» [Lopes, 2005].

Наиболее многочисленные и разнообразные проявления гидротермальной активности наблюдаются в Йеллоустонском национальном парке, Исландии, Новой Зеландии и на Камчатке,

которые относятся к «огненному кольцу» Тихого океана - наиболее вулканно- и сейсмоактивному региону Земли. Две трети всех вулканов голоценового возраста находится здесь [Siebert, 2011]. Повышенная вулканно- и сейсмоактивность данного региона вызвана субдукцией, прежде всего, Тихоокеанской плиты. Одним из наиболее активных регионов Тихоокеанского «огненного кольца» является полуостров Камчатка, здесь сосредоточены 140 известных голоценовых вулканов. По этому показателю п-ов Камчатка занимает третье место уступая Индонезии (144 вулкана) и Южной Америке (194 вулкана). Причем на небольшой территории сосредоточены большинство известных проявлений геотермальной активности [Siebert, 2011].

Кальдера вулкана Узон выделяется от других геотермальных районов мира и Камчатки скоплением большого количества термальных озер [Набоко, 1974; Карпов, 1976]. Интенсивное изучение данного региона началось в 1969 году, С.И. Набоко и С.Ф. Главатских, когда было впервые обнаружено ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение на Центральном участке Восточного термального поля (т.н. рудное поле) в зоне высокой гидротермальной активности (рисунок 1.4).

В дальнейшем работы продолжились с изучением: геологических особенностей кальдеры и вторичных изменений горных пород [Набоко, 1974, 1979; Белоусов и др., 1983; Ерощев-Шак и др., 1985, 1991, 1996, 1998, Yakymchuk et al., 2020]; гидрохимических характеристик гидротермальных растворов озер и термальных источников [Карпов, 2012, 2013, 2018; Арсанова, 1974]; современного минералообразования [Ерощев-Шак и др., 1992; Бычков, 2009; Лазарева и др., 2012]; микробиологических сообществ в термальных источниках и растительности кальдеры вулкана Узон [Нешатаева и др., 2013, 2014; Жегалло и др., 2012; Mardanov et al., 2018, Korzhenkov et al., 2020]; особенностей нефтепроявлений в кальдере [Конторович и др., 2011; Добрецов и др., 2015, Peltek et al., 2020, Poturay et al., 2019, Sevast'yanov et al., 2019].

Подробные исследования современного минералообразования на Узоне показали наличие массивных отложений рудных минералов: сульфидов As, Sb, Fe, а также Hg. Была установлена минералогическая зональность (снизу-вверх): антимонит, реальгар, аурипигмент, с повсеместным распространением пирита [Карпов, 1976; Бычков, 2009]. Ассоциация данных минералов возникает в приповерхностных условиях на контакте горячих гидротермальных растворов с холодными инфильтрационными водами и атмосферой, при образовании геохимического барьера [Бычков, 2009]. Как отмечает Ю.В. Алехин, эта зональность характерна для ртутно-сурьмяно-мышьяковых формаций других гидротермальных месторождений планеты [Алехин, 1987]. В дальнейшем в работах А.Ю. Бычкова [Бычков, 2009, 2012] на основе количественных термодинамических расчетов было установлено, что формирование полного рудного разреза объясняется конденсацией и охлаждением гетерофазных флюидов.

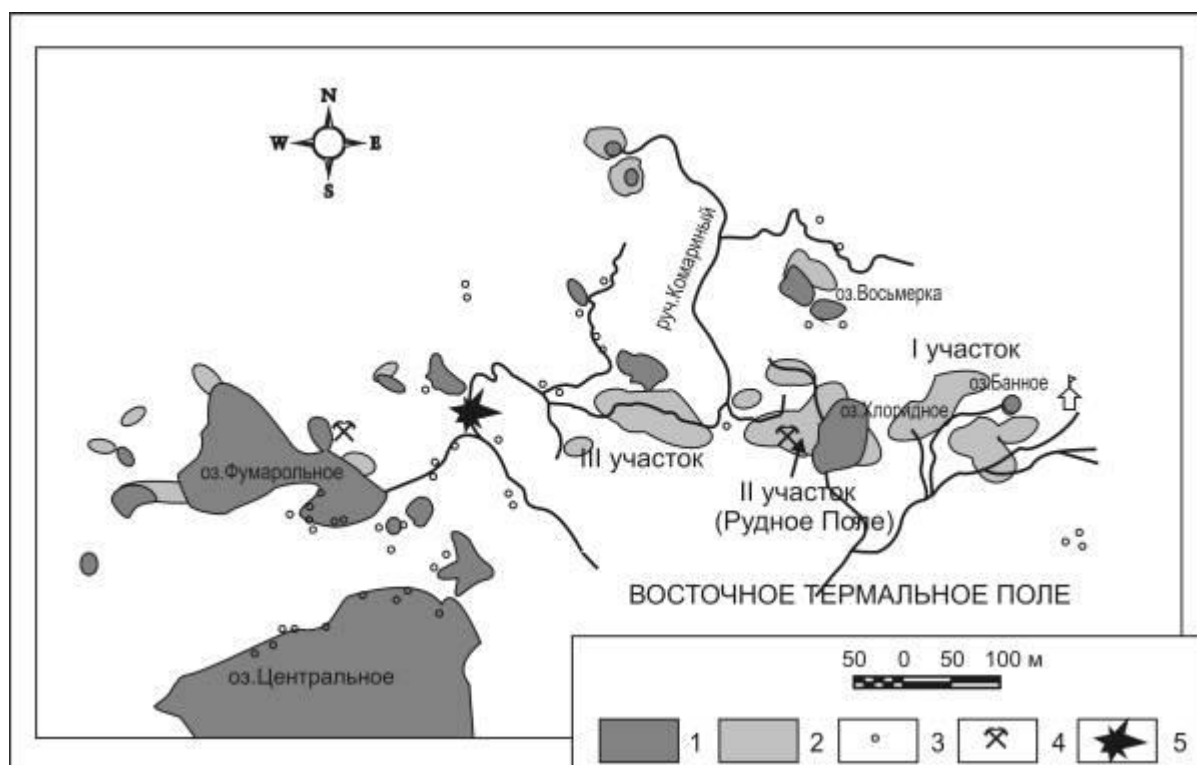


Рисунок 1.4. Схема термопроявлений Восточного термального поля по Бычкову А. Ю. [Бычков, 2009]: 1 - озера; 2 - термальные площадки; 3 - отдельные источники; 4 - зоны современного рудообразования; 5 - место наблюдавшегося в 1986 году фреатического взрыва

Исследование озерного осадконакопления, процессов формирования донных отложений и их особенностей было проведено на пяти озерах кальдеры (Хлоридное, Фумарольное, Серное, Банное, Восьмерка). Минеральный и химический состав донных отложений термальных озер, геологические условия современного осадконакопления, состав термальных растворов, были описаны в монографии и статьях [Yeroshchev-Shak, 1985; Ерощев-Шак, 1985, 1991, 1995, 1996].

В то же время на сегодняшний день нет единого мнения об источниках поступления многих химических элементов, находящихся в составе гидротермальных растворов, так как это требует статистически большого количества аналитических данных об их содержании [Карпов, 2013; Бычков, 2009].

Отличительной особенностью и актуальностью данного исследования является изучение химического состава донных отложений комплексом современных методов, включающим, прежде всего, метод РФА-СИ, который позволяет детально исследовать характер распределения широкого круга химических элементов в колонках осадков с шагом до 1мм и выявлять тонкие особенности современного минералообразования в геотермальных озерах при участии микроорганизмов. Наиболее распространённой и современной модификацией РФА-СИ в настоящее время является РФА-сканирование с использованием синхротронного излучения пригодное для выявления с высоким разрешением (вплоть до 10-мкм) даже незначительных

вариаций содержаний химических элементов в стратифицированных отложениях, и таким образом, определять границы таких изменений. Сканирование РФА-СИ, в основном, используется исследователями палеоклимата, благодаря высокому разрешению метода, позволяющему выявлять периодические изменения концентраций химических элементов в колонках морских и озерных донных отложений [Phedorin M. A. et al., 2000; Goldberg, 2001; Дарьин, 2015; Астахов, 2019]. Метод РФА-СИ также незаменим для любых стратифицированных объектов, в которых необходимо установить четкие геохимические границы и барьеры [Saryg-Ool et al., 2017] в распределении химических элементов.

Данные, полученные в работе, могут быть использованы в качестве верификационных моделей гидротермального минералообразования при термодинамических расчетах.

Кроме этого, вулканическая активность является одной из главных причин климатических изменений, происходящих вследствие изменения химического состава и оптических свойств атмосферы, под воздействием продуктов вулканического извержения [Stenchikov, 2015; Swingedouw et al., 2017]. Однако периодическое изменение климата под воздействием вулканической активности некоторым исследователям кажется маловероятным [Dijkstra, 2005].

Под вулканической активностью подразумевается совокупность различных явлений: непосредственно сами извержения вулканов, сейсмическая активность в период извержения (связь сейсмической активности вне извержений и самой вулканической активностью широко обсуждается), а также гидротермальная деятельность [Emter, 1997]. Наибольшее внимание у большинства исследователей вызывают непосредственно сами извержения вулканов, а не сопутствующие ему процессы. Трудности в исследовании корреляционных зависимостей извержений с приливными циклами заключаются в слабой статистике извержений, как для отдельных областей так для отдельных вулканов [Emter, 1997].

Несмотря на это обзор исследований, проведенных на эту тему в работе [Emter, 1997] показал, что многие исследователи данного вопроса обнаруживают корреляционную зависимость между извержениями вулканов и двухнедельными приливными циклами, которые являются амплитудно-модулированным сигналом полусуточных приливных циклов. Связано это, по-видимому, с природой возникновения вулканизма, которая заключается в процессе дегазации магмы внутри планеты и ее откликом на изменения гравитационного воздействия системы Земля-Луна-Солнце [Сывороткин, 2017].

Так же существуют исследования, показывающие наличие периодических циклов вулканической активности порядка десятков и сотен лет. Так, например, Келли [Kelly, 1977], исследуя содержание вулканической пыли в стратосфере (за период с 1977 по 1500 год), установил, положительную корреляцию индекса вулканической пыли с климатическим

изменениями на масштабах времен от 50 лет и больше, а в спектре DVI (volcanic dust veil index) им был обнаружен также статистически значимый амплитудно-модулированный цикл с периодом 7-8 лет, достигающий максимума амплитуды каждые 50 лет.

Как показали работы [Hamilton, 1973; Mauk et al., 1973; Emter, 1997; Хаин, Халилов, 2009; Добрецов, 2015; Delorey et al., 2017 и многие др.] гравитационное воздействие луны и солнца способно оказывать влияние на сейсмическую активность нашей планеты и служит в частности своеобразным триггером для землетрясений и вулканической активности. Так в работе [Широков, 2006] была установлена корреляционная связь между фазами Хейловского цикла и фазами приливно-лунного цикла с количеством сильных землетрясений с магнитудой больше 7,6 произошедших с 1737 по 2006 гг в различных регионах Тихоокеанского сейсмического пояса. Существуют различные модели, описывающие влияние гравитационных сил на вулканическую и сейсмическую активность, в рамках которых приливным силам относится или роль триггера сейсмической активности (мембранная модель) или они инициируют накопление упругой энергии в земных блоках [Авсюк, 1996.], к тому же повышение сейсмической активности может быть вызвано воздействием гравитационных сил Солнца и Луны на внутреннее ядро нашей планеты [Левин 2001].

Кроме этого существует четкая положительная корреляционная зависимость активности вулканов плюмового типа с солнечной активностью [Хаин, Халилов, 2009], при этом циклы вулканической активности соотносятся с известными периодами солнечной активности – 11, 22 и 45 лет, что, по мнению ряда исследователей [Хаин, Халилов, 2009; Добрецов, 2015 и др.] говорит об опосредованном триггерном воздействии солнечной активности на земной вулканизм через цепочку процессов «изменения солнечной активности — изменения климата — периодическое усиление тайфунов, ливней, оползней — импульсы приливных течений — импульсные ускорения вращения Земли — импульсы землетрясений — увеличение числа извержений грязевых и (реже) обычных вулканов». В то же время повышенное магнитное поле Солнца во время солнечной активности вызывает усиление кольцевых токов в оболочках Земли, тем самым ускоряя конвективные потоки в астеносфере, вызывая нагрев мантии и расширение Земли, увеличивая скорость спрединга [Хаин, Халилов, 2009].

Исследования природы циклических изменений вулканической активности затруднительно вследствие малого количества вулканов на планете. Поэтому представляется актуальным исследовать влияние внешних факторов (солнечная активность и изменения гравитационных сил, воздействующих на Землю) на вулканические и тектонические процессы, используя данные об периодических изменениях гидротермальной активности, запечатленных в донных отложениях озер вулканически активных зон планеты.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА

Для комплексного изучения геохимических особенностей термальных озер кальдеры Узон были выбраны три крупных водоема: оз. Хлоридное, оз. Фумарольное, котел Сизый. Выбор этих озер обусловлен прежде всего их близостью к глубинному широтному разлому, по которому поступают высокоминерализованные термальные растворы, наименее разбавленные приповерхностными фильтрационными водами. Кроме того, эти озера вследствие их расположения относительно главных тектонических нарушений кальдеры, а также особенностей озерного осадкообразования принадлежат к различным классам, по классификации В.А. Ерощев-Шака [Ерощев-Шак, 1992] и являются наиболее яркими представителями этих групп.

Физико-химические параметры растворов этих водоемов, влияющие на распределение и концентрирование химических элементов в осадках, минералогический состав донных отложений, целиком зависят от геологического строения кальдеры, ее тектонических особенностей, а также от гидрохимических характеристик растворов, циркулирующих по конвективным ячейкам. Поэтому целесообразно начать описание объекта – кальдеры Узон, с характеристики ее геологических, тектонических и структурных особенностей.

2.1. Геология и тектоника кальдеры вулкана Узон

Гидротермальные системы, связанные с кальдерами и вулканотектоническими депрессиями, давно привлекают внимание исследователей [Набоко, 1974; Карпов и др, 1976 Аверьев, 1966 и др.]. Работы по изучению геологического строения вулканических структур, имеющие гидротермальные выходы, на Камчатке показали, что деятельность гидротермальных систем Камчатки связана в большей степени с процессами, происходящими на обширных территориях вулканического пояса и тектоно-магматической активностью в регионе, чем с геологическим строением близлежащих регионов [Леонов, Гриб, 2004]. Наиболее ярко это представлено в зоне разломов, секущих в северо-восточном направлении вулканические пояса Камчатки [Леонов, Гриб, 2004].

Кальдеры представляют собой крупные вулканические депрессии округлой формы, с диаметром (больше 2.5 км) многократно превосходящим, заключенные в них жерла, с крутыми стенками и ровным дном и являются заключительным этапом развития вулкана. По типу образования различают кальдеры оседания, обрушения, провальные – обобщенные общим термином гравитационные кальдеры и кальдеры взрыва или эксплозивные [Арсланова и др., 1978]. Также классифицируют кальдеры по типам вулканизма, связанного с их формированием и относительным положением кальдеры в вулканических постройках [Леонов, Гриб, 2004;

Лучицкий, 1971]. Кальдера Узон относится к гравитационным кальдерам, сформировавшимся в результате выброса пирокластики кислого и среднего состава [Леонов, Гриб, 2004]. Размеры кальдеры составляют примерно 7-8 км в широтном направлении и около 5-6 км в меридиональном [Леонов, Гриб, 2004] (рисунок 2.1).

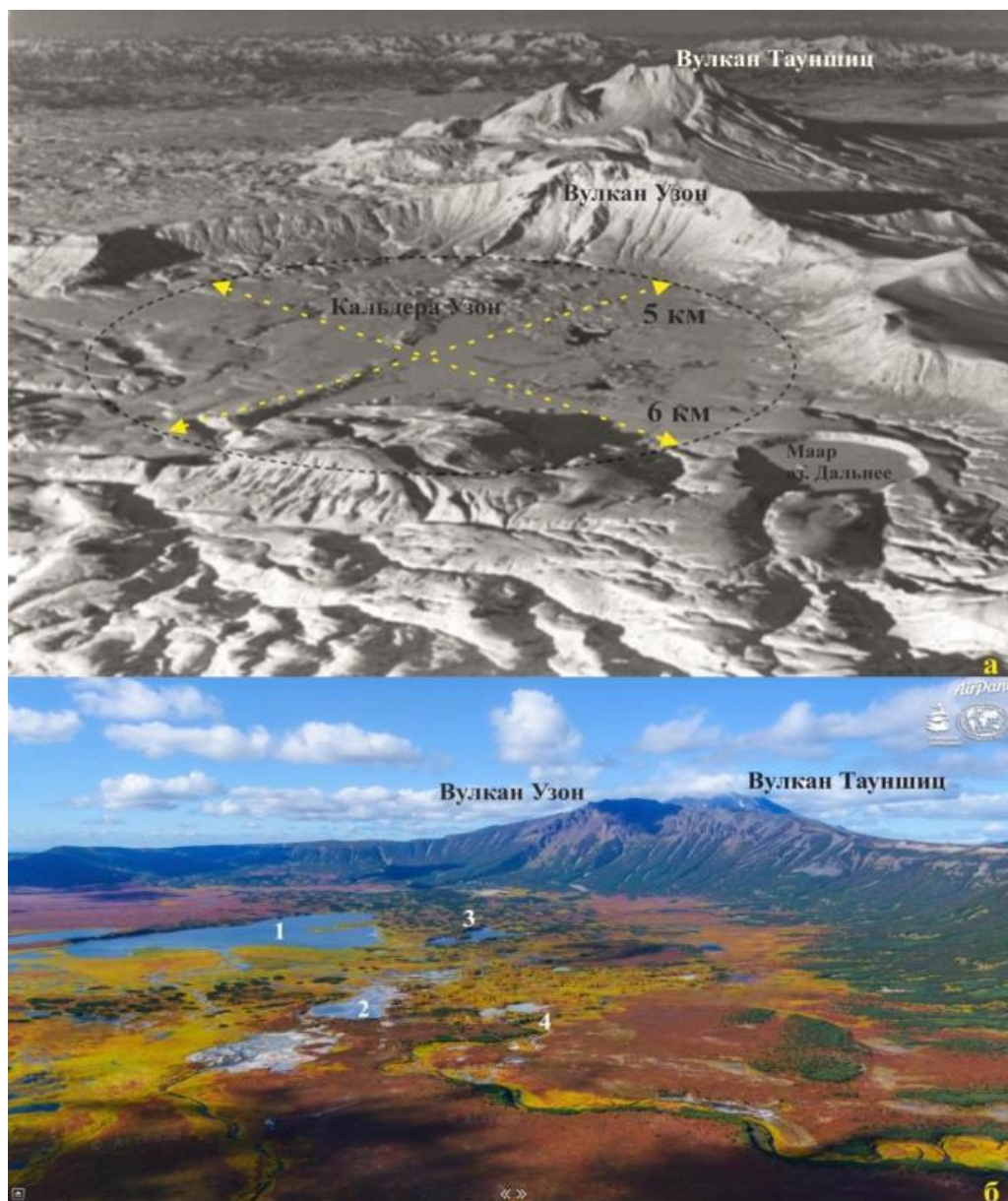


Рисунок 2.1. Общий вид кальдеры вулкана Узон. а – Кальдера Узон (очерчена пунктиром), вид с востока. Фото Н.П. Смелова [Леонов, Гриб, 2004]; б – фото кальдеры вулкана Узон (<http://www.airpano.com/360Degree-VirtualTour.php?3D=Kamchatka-Uzon>), 1– озеро Центральное, 2– озеро Хлоридное, 3– озеро Фумарольное, 4– озеро Восьмерка.

В разное время размеры кальдеры оценивали по-разному, что связано со сложностями вычленения кальдеры Узон от других кальдер, слагающих Узон-Гейзерную вулканотектоническую депрессию, частью которой она является.

Узон-Гейзерная вулканотектоническая депрессия, включает в себя группу кальдер [Леонов, Гриб, 2004] и расположена в пределах центрального Карымско-Семячинского участка грабен-синклинали Восточной Камчатки, в центре Восточно-Камчатского вулканического пояса, расположенного над крупным прогибом (Восточно-Камчатским, или Тюшевским) мел-палеогенового фундамента и заполненного преимущественно неогеновыми вулканогенно-осадочными отложениями (рисунок 2.2). Данная формация образовалась на месте крупного щитового вулкана, сложенного андезитом-базальтами и базальтами [Заварицкий и др., 1954] и функционировавшего в среднем плейстоцене в период 225-750 тысяч лет назад. После чего примерно 175-225 тысяч лет назад спокойный характер излива кислой базальтовой лавы сменился на период активной катастрофической эксплозивной деятельности, в результате чего образовалась овальная структура Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии. По комплексным геологическим и геофизическим данным время образования Гейзерной кальдеры наступило немного раньше, чем Узонской [Карпов, Павлов, 1980; Карпов, 1998].

Окончательное формирование наиболее молодой западной части депрессии – кальдеры Узон завершилось около 40 тысяч лет назад в результате тектонических сбросовых и раздвиговых подвижек [Флоренский, 1984; Карпов, 1998] благодаря которым Узон-Гейзерная депрессия приобрела современные очертания. Вследствие тектонических подвижек, происходивших в течение среднего-верхнего плейстоцена, была образована система широтных сбросов, секущих кальдеру с запада на восток, с серией оперяющих трещин, вдоль которой локализовались места современной гидротермальной активности [Ерощев-Шак и др., 2007; Белоусов и др., 1983].

Узон-Гейзерная депрессия представляет собой впадину овальных очертаний и, как считается, состоит не менее чем из шести отдельных разновозрастных кальдер, образовавшихся в период от 278 до 40 тыс. лет назад [Леонов, Гриб, 2004]. Депрессия вытянута в северо-западном направлении, и размеры ее составляют по [Карпов и др., 1976; Набоко, 1974;] – 15×7,5 км, и по [Брайцева и др., 1974; Леонов, Гриб, 2004] – 18×9 км (рисунок 2.3). Впадина расположена в толще вулканогенных пород верхнеплиоценового-нижнечетвертичного возраста, заполнена озерными отложениями и в тектоническом плане представляет собой блок вулканического массива, сброшенного по кольцевому разлому, с амплитудой около 1000 метров [Карпов и др., 1976; Набоко, 1974]

Расположение Узон-Гейзерной депрессии связано с местом пересечения крупных разломов северо-восточного простирания и субширотных разломов. Субширотный разлом называется Узонско-Валагинским, а сеть разломов северо-восточного простирания называется «Вулканическим раздвигом» и является глубинной магмо-флюид проводящей системой разломом раздвига (рисунок 2.4). Кроме региональных тектонических структур в Узон-

Гейзерной депрессии наблюдаются также сеть разломов, концентрически направленных по отношению к самой вулканической депрессии [Леонов, 1982; Белоусов и др., 1983]

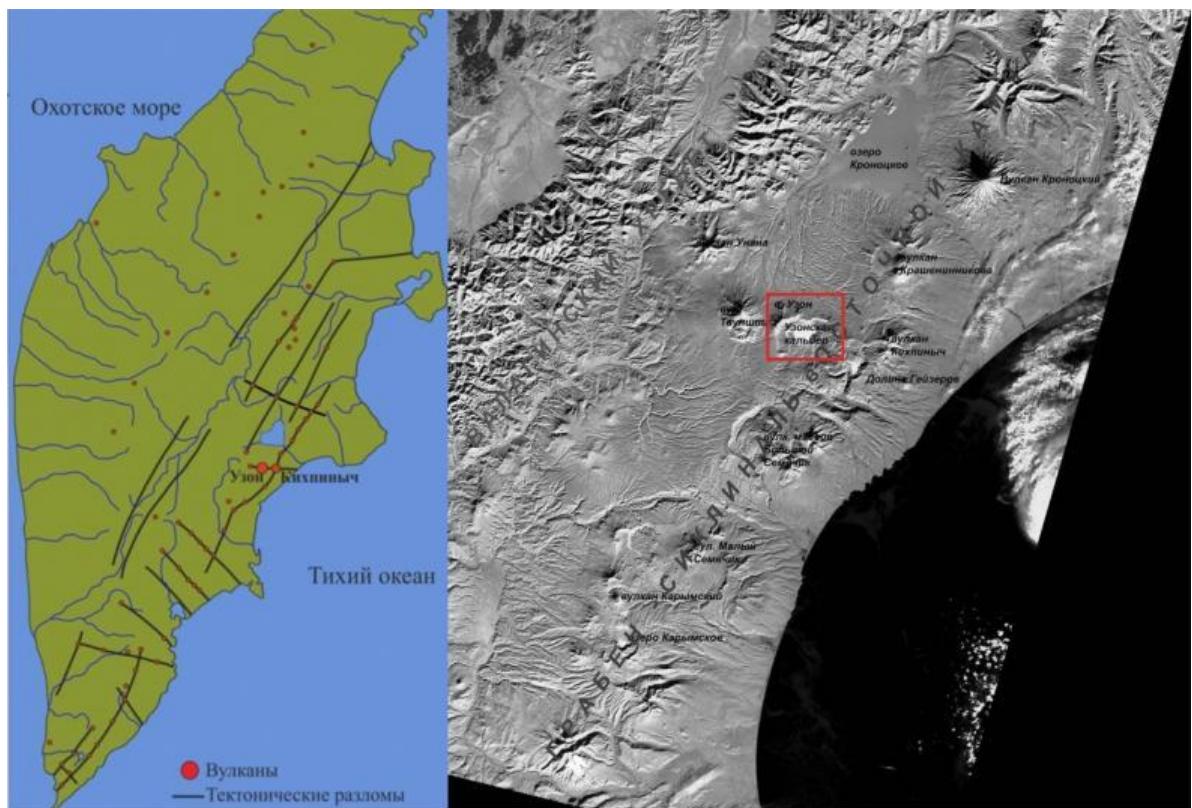


Рисунок 2.2. Схема размещения главнейших вулканов и тектонических зон Камчатки по А. Н. Заварицкому, 1956 [Лучицкий,1971] с изменениями (слева). Космический снимок Восточно-Камчатской грабен-синклинали <https://sites.google.com/site/geyzeruzon/semacinskij-geothermalnyj-rajon/orogidrografia-1> (справа).

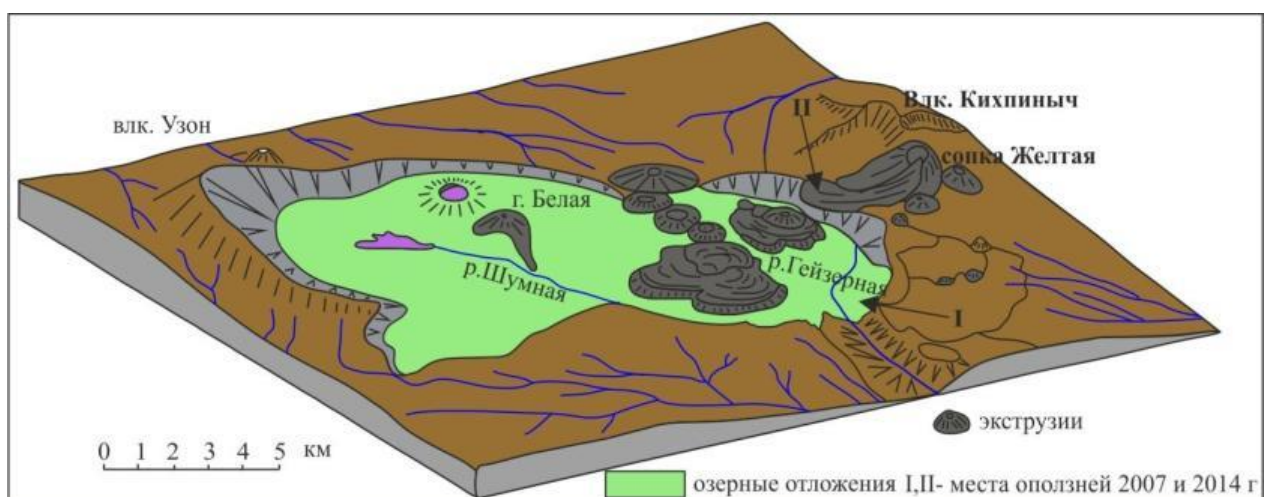


Рисунок 2.3. Блок диаграмма Узон-Гейзерной депрессии [Леонов, 2008; Леонов, 2014].

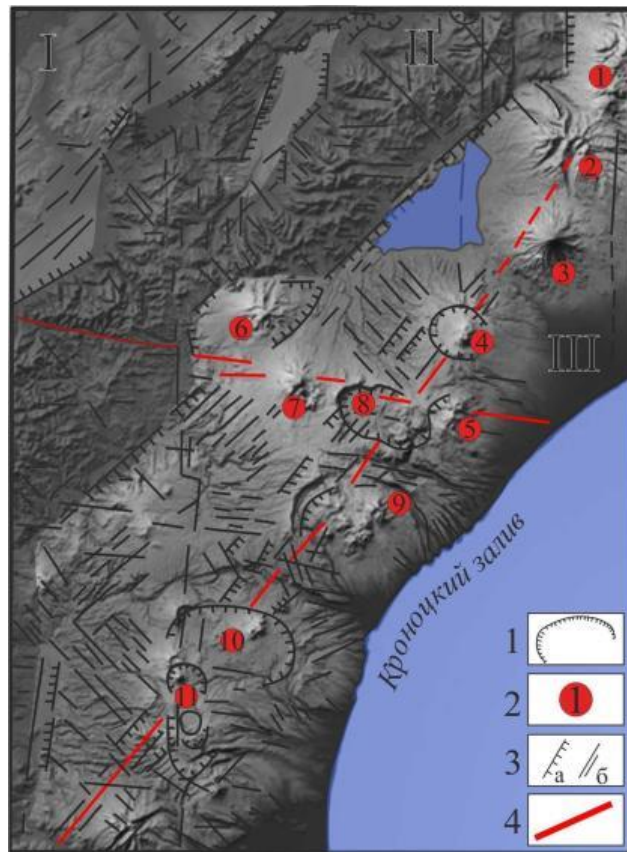


Рисунок 2.4. Структурная схема Восточной Камчатки I — Центрально-Камчатская депрессия; II — Валагинский хребет; III — грабен-синклиналь Восточной Камчатки. 1 — кальдеры; 2 — вулканы (1 — Гамченский ряд, 2 — Шмидта, 3 — Кроноцкий, 4 — Крашенинникова, 5 — Кихпинич, 6 — Унана, 7 — Тауншиц, 8 — Узон, 9 — Большой Семячик, 10 — Малый Семячик, 11 — Карымский); 3 — разрывные нарушения: сбросы (а), трещины (б); 4 — разломы северо-восточного и субширотного простирания, [Леонов, 1982].

Разломы северо-восточного направления являются структурой растяжения и образуют систему роев шириной 1-2 км, между которыми разрывные нарушения отсутствуют (рисунок 2.4) и являются нормальными сбросами с преимущественно опущенным юго-восточным крылом. По геологическим данным время образования тектонических нарушений северо-восточного простирания относится к среднему плейстоцену-голоцену, причем более молодые нарушения относятся к западной части структуры [Леонов, 1982].

Субширотные разрывные нарушения проявлены в северной части Узон-Гейзерной депрессии и являются сбросами широтного простирания с опущенным южным крылом. Исходя из данных, полученных гравиметрическими и геологическими исследованиями возраст данных нарушений, оценивается, как начало верхнего плейстоцена. Кроме этого, в кальдере Узон наблюдаются также сбросы субширотного простирания, с которыми связаны проявления современной гидротермальной активности [Леонов, 1982].

Данный факт был подтвержден геофизическими исследованиями. Методом магнитотеллурического зондирования в работе [Карпов и др., 2013] было установлено, что в средней части кальдеры Узон (под Восточным термальным полем) находится зона низких удельных электрических сопротивлений, отражающая наличие глубинного разлома, по которому происходит поднятие гидротермальных растворов, образующих термальные поля.

В Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии выделяются три типа отложений, связанных с ее историческим развитием [Карпов и др., 1976; Набоко, 1974, Бычков, 2009] (рисунок 2.5):

1. Докальдерные – мощные (предположительно до 2-3 км) эффузивные толщи, представленные оливин-двупироксеновыми и пироксен-плаггиоклазовыми базальтами, мощностью до 10-17 м, с прослоями туфобрекчий до 10 м аналогичного состава, верхнего плиоценового раннего плейстоценового возраста.

2. Кальдерообразующие – состоят из игнимбритовых покровов, неравномерно окружающих Узон-Гейзерную депрессию, возрастом среднего и верхнего плейстоцена, кислого состава средней мощностью до 200 метров. В эту группу отложений также входят экструзивные купола и лавовые потоки, расположенные вдоль северного и восточного борта депрессии.

3. Посткальдерные отложения состоят из двух типов пород: 1 - кислых экструзивных куполов (гора Белая) дацитового состава, пемзовых выбросов, взрывных отложений и вулканических отложений, связанных с мааром «Дальний» – 7600 -7700 лет назад [Braitseva et al., 1995]; 2 - наиболее массивных (несколько сотен метров) озерно-пирокластических отложений, которые заполняют Узонско-Гейзерную депрессию и относятся к верхнеплейстоценовому межледниковью и представлены алевропелитовыми туфами, образовавшимися на дне вулканических озер.

2.2. Современная гидротермальная активность

Возраст современной гидротермальной системы кальдеры Узон по данным [Аверьев, 1966] составляет не менее 10 тысяч лет – время, когда закончилось формирование хорошо выделяемых в рельефе впадин кальдеры Узон и Долины Гейзеров и не более 100-150 тысяч лет (начало верхнего плейстоцена) – возраст геологических структур в которых обнаруживаются термопроявления [Белоусова и др., 1983].

В течение этого времени по глубинному разлому в породах фундамента выходили на поверхность преимущественно хлоридно-натровые высокотемпературные растворы [Карпов, 1976]. Современная гидротермальная активность представлена в кальдере выходами перегретых вод, сосредоточенных в основном на пяти крупных термальных полях (зоны повышенного прогрева пород с различными формами гидротермальных проявлений) общей площадью около

15 км²: Северное, район озера Фумарольное или Озерное, Западное, Восточное и Южное термальные поля [Карпов, 1998], между которыми располагаются более мелкие термальные площадки [Карпов, 1980] (рисунок 2.6).

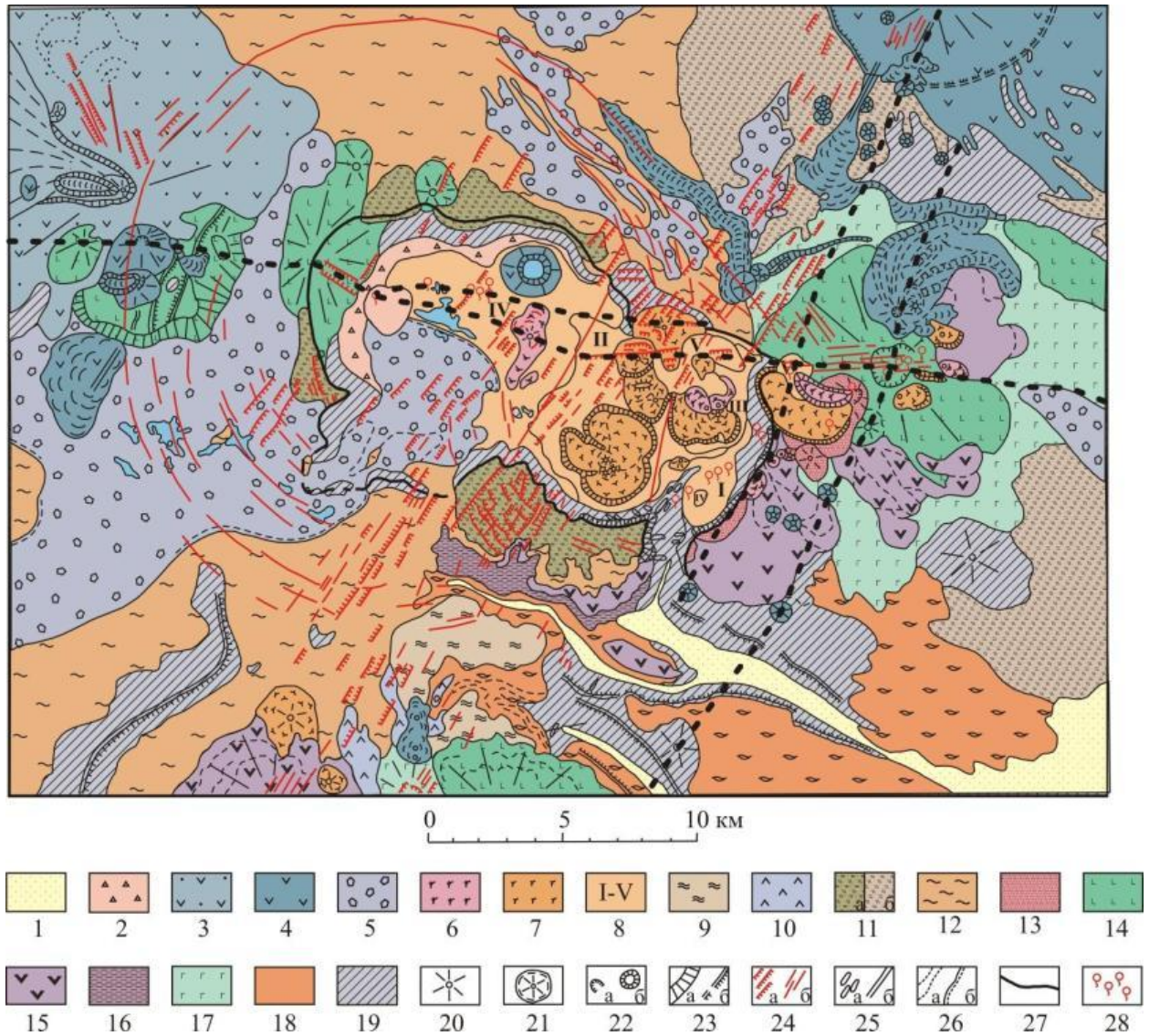


Рисунок 2.5. Схематическая геологическая карта района Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии [Действующие вулканы..., 1991; Dobretsov et al, 2015]. Голоцен: 1 – аллювиальные отложения (Q_4); 2 – обвальнo-осыпные отложения (Q_4); 3 – лаво-пирокластический комплекс вулкана Тауншиц; а – отложения направленного взрыва, б – отложения основной постройки (Q_4); 4 – лавы и шлаки базальтового, андезитового, дацитового состава (Q_4). Верхний плейстоцен: 5- морены второй фазы верхнеплейстоценового оледенения (Q_3^4); 6,7 – лавы дацитового, риолитового состава (соответственно третий и второй циклы) (Q_3^{3-4}); 8 – озерные отложения, пачки: I – гейзерная, II – пемзовая, III – желтых скал, IV – второго озера и южной котловины, V – колорадо (Q_3^{3-4}); 9 – «верхние» игнимбриты массива Большой Семячик (Q_3^{3-4}); 10 – межигнимбритовые андезиты массива Большой Семячик (Q_3^{3-4}); 11 –

пемзовые пирокластические отложения, связанные с образованием кальдеры Крашенинникова (а) и Узон-Гейзерной депрессии (б) (Q_3^{3-4}); 12 – игнимбриты, связанные с образованием Узон-Гейзерной депрессии (Q_3^3); 13 – лавы андезитового, дацитового и риолитового состава (первый цикл) (Q_3^3); 14 – лавы и туфы базальтового, андезитобазальтового и андезитового состава (Q_3^{2-3}); 15 – лавы андезитового, андезито-дацитового, и дацитового состава (Q_3^2); 16 – озерные отложения (Q_3^2); 17 – лавы базальтового состава (Q_3^1). Средний плейстоцен: 18 – игнимбриты, связанные с образованием кальдеры Большого Семячика (Q_2); 19 – докальдерный комплекс – лавы и туфы базальтового, андезитового, дацитового и риолитового состава (Q_2); 20 – центры крупных вулканических построек, стратовулканы; 21 – экструзии и их лавовые потоки; 22 – кратеры (а) и маары (б); 23 – эрозионные уступы, ограничивающие образования типа тюйя на южных склонах вулкана Тауншиц (а), крупные кальдеры и речные долины (б); 24 – сбросы (а) и трещины (б); 25 – дайки и цепочки воронок трещинных извержений (б); 26 – границы отдельных слоев и потоков внутри выделенных стратиграфических единиц (а), конечные морены (б); 27 – эрозионные границы Узон-Гейзерной депрессии; 28 – термопроявления.

Термальные поля расположены вдоль глубинного разлома, проходящего через вулканы Кихпинич, Узон, Тауншиц [Бычков, 2009], вытянуты узкой полосой в субширотном направлении и совпадают с областями глубинного нагрева вследствие крутого падения тектонических разломов. Термальные площадки сосредоточены в местах пересечения субширотного глубинного разлома с оперяющими субмеридиональными трещинами. При этом наиболее активные и «горячие» в гидротермальном отношении поля располагаются в центральной части кальдеры в то время, как на окраинах кальдеры возле внутренних бортов в зоне пересечения субмеридиональных трещин с кольцевым разломом гидротермальная активность затухает, что связано по мнению [Карпов, 1976] с закрытием трещин, по которым поступают гидротермальные воды вследствие увеличения толщи кальдерных осадков.

Самым крупным, как по размерам и по выносу тепла является Восточное термальное поле [Карпов, 1980]. По данным Аверьева В.В. [Аверьев, 1971; Набоко, 1974] суммарный вынос тепла термальными площадками Узона составляет порядка 64 000 ккал/с, а по данным Карпова Г.А. [Карпов 1998] – 70 000 ккал/с. Формы проявления гидротермальной активности весьма разнообразны (рисунок 2.7): в основном это термальные озера, грифоны крупных термальных источников, термальные площадки грязевые вулканы и котлы, высокотемпературные газопаровые струи (температура источников принимает значения от 45 до 96°C, а газопаровых струй до 102°C). Преобладающей формой гидротермальных проявлений являются водяные котлы различного диаметра, от небольших (диаметром несколько сантиметров) до огромных

(диаметром несколько метров), которые с течением времени преобразуются в грязевые котлы [Набоко, 1974; Карпов, 1976].

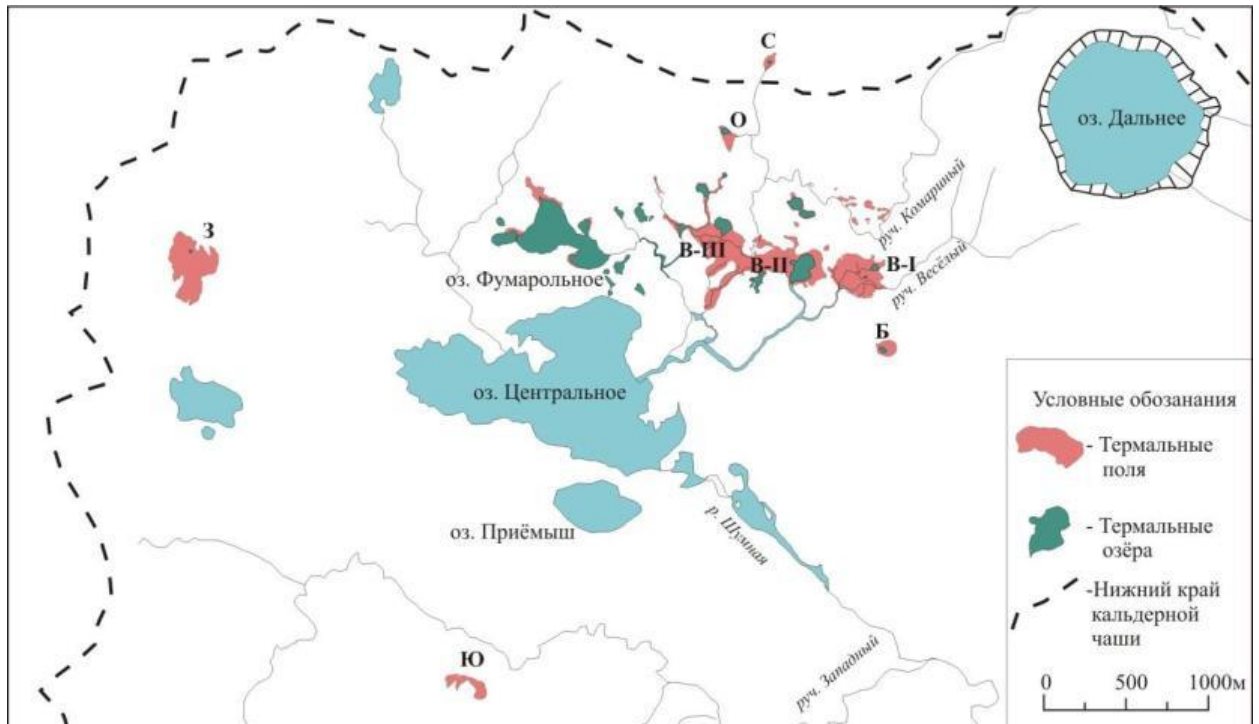


Рисунок 2.6. Схема расположения термальных полей кальдеры Узон (С – Северное; 3 – Западное; Ю – Южное; О – Оранжевое; Б – термопроявления у горы Белой; В-I – Первый участок Восточного термального поля; В-II – Второй участок Восточного термального поля; В-III – Третий участок Восточного термального поля).



Рисунок 2.7. Формы проявления гидротермальной активности в кальдере вулкана Узон. а, б – грязевой котел, в, г – водные котлы, д – грязевые вулканы, е – гейзер. Фото Власова Е.С., Жмодика С.М.

2.2.1. Гидрохимические характеристики термальных проявлений

Данные о составе термальных растворов кальдеры Узон были представлены в монографии "Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование" в 1974 году. Основная информация о составе вод источников кальдеры была получена в 60-70-х годах прошлого века. Несколько недавних исследований о микроэлементном составе источников и грязевых котлов были опубликованы в работах [Kyle et al., 2007; Карпов и др., 2013, 2018; Бортникова, 2013]

Химический состав термальных растворов различных гидротермальных проявлений кальдеры Узон отличается большим разнообразием: хлоридно-натровые, сульфатно-хлоридные, хлоридно-сульфатно-натровые и гидрокарбонатные и др., (таблица 3). Они сосредоточены на небольших площадях (менее одного километра) с хорошо прослеживаемой горизонтальной зональностью, зависящей от удаленности от глубинного разлома. Зональность не имеет четких границ и подвержена сезонным изменениям [Карпов, 1976; Пилипенко, 1974; Набоко, 1974]

Наиболее распространенными типами вод в кальдере Узон являются сульфатно-хлоридные-натриевые воды – 7-8 л/с, смешанные гидрокарбонатные воды с дебетом около 30 л/сек, хлоридно-натриевые (суммарный дебет 10 л/сек) и сульфатные растворы (дебит источников около 10 л/с) [Пилипенко, 1974].

Для центральных термальных полей (термальное поле Фумарольного озера (четвертое озерко) и второго участка Восточного термального поля) характерны щелочные высокотемпературные кипящие растворы хлоридно-натрового состава (рисунок 2.8), с максимальной минерализацией 4,5 г/л; с повышенным содержанием Li, Rb, Cs, B, кремнекислоты, а также As, Sb, Hg, Cu и Zn. Для такого типа вод характерно также специфическое отношение $Li:Rb:Cs=100:10:10$ [Арсанова, 2014]. Спонтанный газ воды содержит в своем составе по объему до 75-95 % CO_2 , до 8% H_2S , до 8% CH_4 , до 5-25% N_2 и редких газов [Карпов, 1976; Пилипенко, 1974].

Сульфатно-хлоридные воды широко распространены и специфичны для термальных озер кальдеры Узон, концентрация рудных элементов снижена по отношению к хлоридно-натриевым водам, но также высока. Для периферийных термальных полей (Западное и Северное), а также небольших термальных участков характерны кислые сульфатные и гидрокарбонатные растворы с температурой около 50-70°C, с общей минерализацией 1,5-3 г/л, состав воды соответствует гидротермам поверхностного формирования [Карпов, 1976; Пилипенко, 1974].

Опираясь на многочисленные исследования водных растворов Г.Ф. Пилипенко [1974] предположила, что геохимическое многообразие гидротермальных растворов связано с приповерхностной дифференциации исходных высокотемпературных хлоридно-натровых растворов. При этом истинными глубинными компонентами считаются: CO_2 , H_2S , CH_4 , Cl, B, Li,

Rb, As, Sb, Hg, а термальные воды содержат в своем составе также значительное количество металлов (Pb, Zn, Mo, Cu) [Набоко, 1974]. Было установлено [Пилипенко, 1974], что выходы кипящих, перегретых высокоминерализованных хлоридно-натриевых растворов окаймляются сульфатно-хлоридными и хлоридно-сульфатными водами и находятся в пределах границ зоны аномального прогрева, а в зависимости от удаленности от наиболее прогретых частей термальных полей происходит уменьшение концентрации Cl, Na, K, B, As и других глубинных элементов.

В спонтанных газах Узонской гидротермальной системы преобладает углекислый газ, присутствует метан, сероводород [Набоко, 1974]. Изотопный состав углерода CO₂ варьирует в разных образцах в пределах от –6.50 до –0.18‰, в среднем около –2.8‰. Изотопный состав метана изменяется в диапазоне от $\delta^{13}\text{C} = -30.13$ до –19.03‰, в среднем близко к –24.0‰. Эти величины характерны для вулканических газов [Луговая, 1987]. А изотопный состав глубинного сероводорода и сульфата близок по данным Карпова Г.А. к нулю, что является доказательством их магматогенного происхождения [Карпов, 1988, Бычков, 2009]

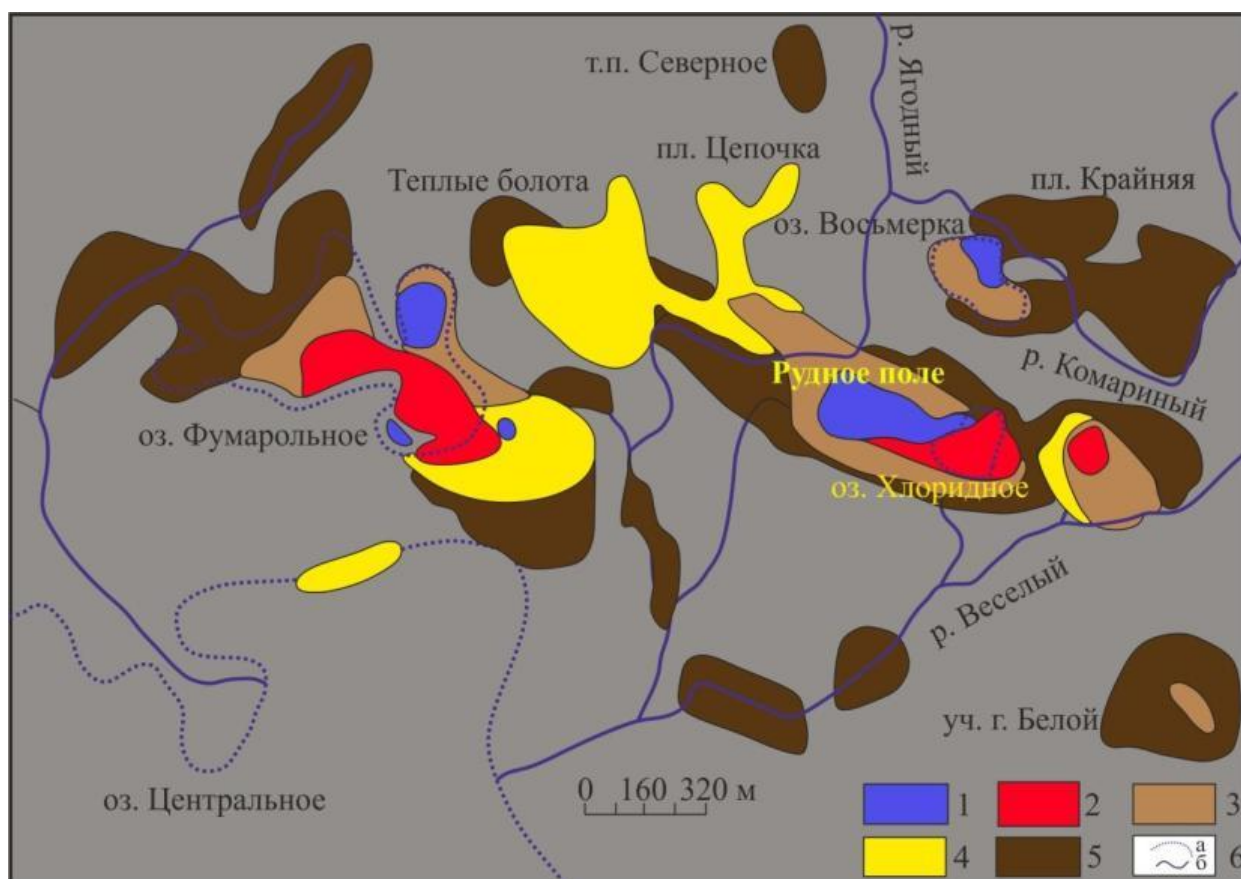


Рисунок 2.8. Схематический план геохимической зональности гидротермальных растворов Узона. Зоны разгрузки: 1, 2, 3 - хлоридных, сульфатно-хлоридных и хлоридно-сульфатных натриевых вод; 4 - гидрокарбонатно-хлоридных и хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод; 5-сульфатных, гидрокарбонатно-сульфатных и сульфатно-гидрокарбонатных вод разного катионного состава; 6 – (а)-термальные озера, (б)- ручьи [Пилипенко, 1974].

Таблица 3. Таблица основных гидротермальных вод кальдеры вулкана Узон [Пилипенко, 1974]

Тип воды	Формы проявления	pH	Т, С	Общая минерализация, г/л	Основные компоненты, мг/л						Некоторые специфические компоненты, мг/л			
					Cl	SO ₄	HCO ₃	Ca+Mg	Na	K	H ₄ SiO ₄	HBO	As	Li
Хлоридно-натриевая	Ист. Озера	6-8	80-100	1,5-4,5	>500	<100	<50	<50	>500	До 130	353	265	2,2	6,1
		2-3	40-55	2-3	>800	300-500	нет			До 100	358	117	0,6	2
Сульфатно-хлоридная натриевая	Ист. Озера	5-7,5	70-100	1,5-3	500-800	300-500	<100	<50	300-500	До 50	261	150	1,5	1,5
		2-3	25-40	1,5-3			Нет	<50			233	152	0,6	1,9
Хлоридно-сульфатная натриевая	Ист. Озера	4-6,5	50-100	0,5-1,5	100-300	100-300	<100	<30	150-300	До 50	243	60,7	0,6	-
		2-3	20-35	0,8-1			Нет	<20	100-300		-	-	-	-
Хлоридно-гидрокарбонатная натриевая	Ист.	6-7	60-80	1-2	100-300	<100	300-500	До 50	100-300	До 50	265	12,7	0,2	0,4
Сульфатно-гидрокарбонатная (Na, Ca, Mg)	Ист.	5,5-7,5	20-60	0,5-1,5	<50	<300	300-750	До 200	До 150	<20	104	-	0,02	0,09
Сульфатная разного катионного состава: сульфатная (Na, Ca, Mg)	Ист.	4-6	30-100	0,3-0,6	<50	До 500	<50	До 100	До 100	<20	-	2	следы	-
	К.К.	4-6	30-100	0,3-0,6	<50									
Сульфатная (Al, H, Fe, NH ₄)	Б.К.	1,5-3	20-100	1,5-3	нет	>500	нет	До 50	<5	<5	240	6,1	-	0,02
	В.	1,5-3	20-100	1,5-3	нет									

Примечание: Ист.- источники; К.К.- кипящие котлы; Б.К.- бессточные котлы; В -водоемы

2.3 Структура конвективных ячеек гидротермальной системы Узон и генезис гидротермальных растворов. Изотопные характеристики.

Образование термальных растворов, циркулирующих в геотермальной системе кальдеры Узон, а также их разнообразие описывается классической теорией, по которой геотермальные системы состоят из массива горных пород (конвективных ячеек) и горячего флюида, циркулирующего по этим ячейкам по поровому пространству в породах, по трещинам в них или по тектоническим дренам.

Вопрос о происхождении первичных хлоридно-натровых термальных растворов, а также о соотношении магматогенных и метеорных вод в термальных растворах планеты и, в частности, в термах кальдеры вулкана Узон, вызывает множество споров. Существуют гипотезы, как отвергающие полностью участие магматогенных вод в процессе формирования гидротерм, так и работы, в которых опровергается участие метеорных вод. Прежде всего, это связано с неоднозначностью трактовок анализа изотопного соотношения кислорода и водорода в глубинных водах [Хаустов и др., 2010], поступающих на поверхность.

По данным [Ерощев-Шак, 2001] на долю атмосферной воды в хлоридно-натриевых гидротермах приходится 70%, а на долю магматогенной 30% в то время, как в более кислых сульфатно-хлоридных водах наблюдается увеличение вклада атмосферных вод до 80%, а гидрокарбонатные растворы почти полностью состоят из атмосферных осадков. Однако в работе [Чудаев и др., 2000] на основе того же изотопного анализа воды оспаривается факт участия магматогенной воды в процессе формирования гидротермальных растворов, а некоторое несоответствие в соотношениях изотопов, характерное для метеорных вод объясняется привнесением в гидротермальный раствор тяжелого изотопа ^{18}O из окружающих пород. Рудные же элементы – As, Hg, Sb и др. – попадают по мнению Чудаева в гидротермальный раствор посредством смешения магматогенных газов, чье глубинное происхождение доказывается наличием в их составе большого количества изотопов ^3He и повышенными значениями ^{18}O (от -10,5 ‰ до +6,5 ‰) в составе углекислого газа, выходящего с метеорными водами.

Другой подход к решению вопроса о генезисе гидротермальных вод был применен Г.И. Арсановой. Она одна из первых обратила внимание на высокие содержания редких щелочей [Арсанова, 1974], содержащихся в термах Камчатки и, в особенности на необычное соотношение $\text{Li}:\text{Rb}:\text{Cs}=100:10:10$, несвойственное, как для поверхностных вод, так и для горных пород. При этом данное соотношение щелочных элементов характерно и для термальных вод других гидротермально-активных регионов планеты.

Опираясь на анализ данных о содержании редких щелочей в гидротермальных растворах различных регионов планеты, а также используя факт различного поведения щелочных

элементов в ходе выщелачивания горных пород и, прежде всего, на невозможность концентрирования Cs в растворе Г.И. Арсанова показала, что не только Li, Rb, Cs имеют общее происхождение, не связанное с выщелачиванием из горных пород, но и весь минеральный состав хлоридно-натровых растворов не может быть объяснен за счет выщелачивания химических элементов из горных пород или смешения эндогенной и метеорных вод.

Исследования Карпова Г.А и Пилипенко Г.Ф [Пилипенко, 1974; Карпов, 1976] показали, что термальные воды, выходящие на поверхность кальдеры Узон, генетически представляют собой смешение вод различного происхождения: магматогенного, метеорного и метаморфического, а состав, вод также подвергается изменению вторичными процессами окисления и сульфатредукции в приповерхностной области [Карпов, 1976]. При этом наименее разбавленными поверхностными водами являются термы, приуроченные к глубинным разломам, а на расстоянии от них, ближе к бортам кальдеры происходит интенсивное смешение глубинных растворов с метеорными водами, для накопления которых, в кальдере вулкана Узон созданы благоприятные условия [Пилипенко, 1974]. Эти условия заключаются прежде всего в строении самой кальдеры.

Борта и фундамент кальдеры состоят из плотных массивных базальтов с низким коэффициентом проницаемости, в то время, как поверх фундамента залегают высокопроницаемые озерные (пемзовые залежи второго и третьего Узонских озер) осадки, а также пирокластические, ледниковые аллювиальные и делювиальные отложения, образующие плоскую долину с небольшими холмами [Карпов, 1976; Набоко, 1974; Чудаев и др., 2000]. Атмосферные воды просачиваются в глубинные слои кальдеры по окаймляющим ее кольцевым разломам и являются по своему составу ультрапресными (минерализация около 30 мг/л) гидрокарбонатно-кальциево-магниево-натриевыми водами с рН 6.3-6.5 и окислительно-восстановительным потенциалом равным +500 мВ [Чудаев и др., 2000].

Объем атмосферной воды, вовлечённой в Узонскую гидросистему равен приблизительно $1,3 \cdot 10^8$ тонн. При этом метеорная вода циркулирует в конвективных ячейках с периодом обращения около 37-40 лет, что было установлено Карповым Г.А. по данным датирования природных вод тритиевым методом [Ерощев-Шак и др., 2007; Бычков, 2009] или по данным водного балансового расчета [Чудаев и др., 2000] около 34 лет (рисунок 2.9).

Результаты определения изотопного состава водорода и кислорода в водах кальдеры Узон (рисунок 2.10) свидетельствуют о том, что изотопные отношения δD , ‰ и $\delta^{18}O$, ‰ близки к линии Крейга для метеорных вод и главенствующую роль в гидротермах играют метеорные воды [Луговая и др., 1987; Hollingsworth, 2006]. При этом вариации изотопов водорода объясняются изотопных обменов с минералами вмещающих пород [Покровский, 2000], а вариации изотопного состава кислорода происходят, как вследствие выпаривания, так и из-за изотопного обмена с

окружающими породами. По результатам изучения изотопного состав кислорода и водорода показано, что гидротермы Узона формируются, в основном, за счет метеорных вод, а вклад магматогенной воды не превышает 10-15 % [Луговая и др., 1987].

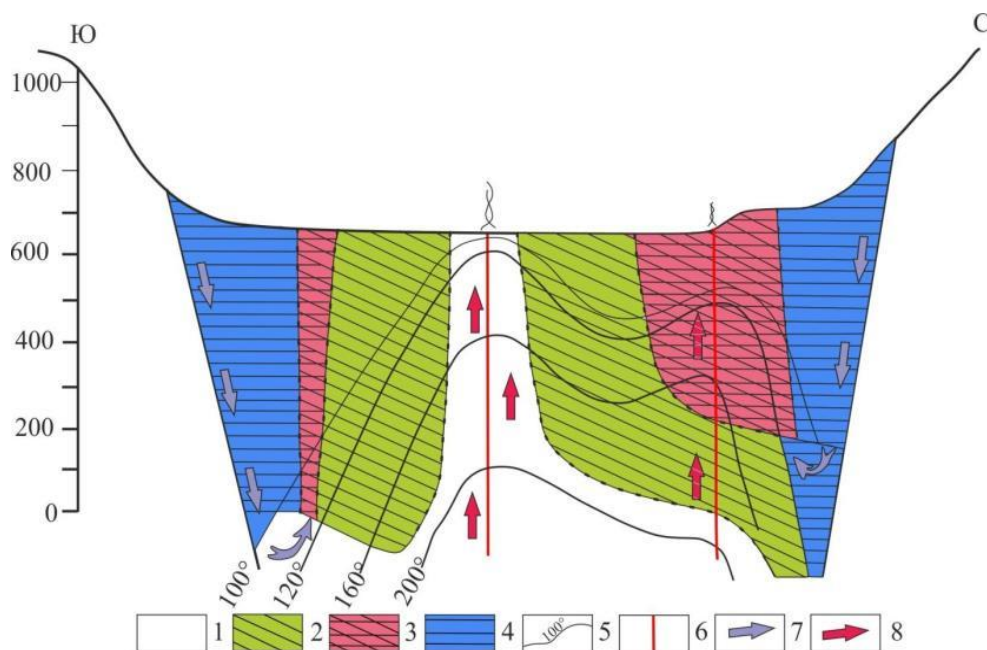


Рисунок 2.9. Гидрогеологическая модель Узонской гидротермальной системы [Карпов, 1976]. 1— щелочно-сульфидные, хлоридно-натровые кипящие растворы с мышьяково-сурьмяно-ртутной специализацией; 2— хлоридно-сульфатно-натровые растворы; 3— сульфатно-хлоридно-бикарбонатно-натровые растворы; 4— пресные инфильтрационные холодные воды; 5 — термоизогипсы; 6— разломы; 7— пути миграции холодных вод; 8 — пути миграции глубинных гидротерм.

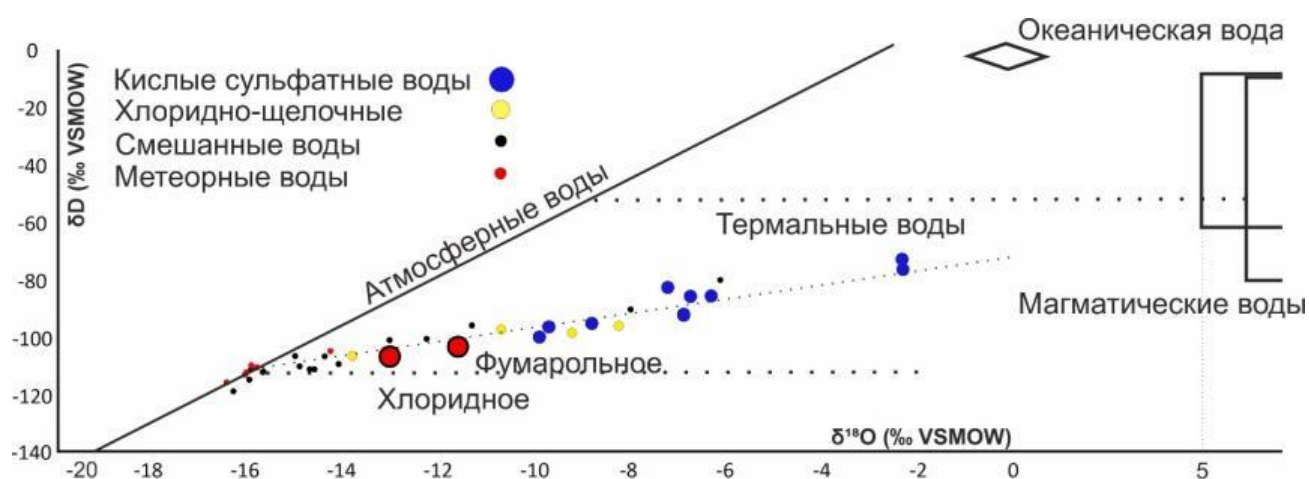


Рисунок 2.10. Изотопные соотношения $\delta^{18}\text{O}$ и δD для источников Узона [Hollingsworth, 2006].

Работы по изучению изотопного состава сульфатов растворов термальных источников кальдеры, а также отдельных минералов (сульфидов, сульфатов и самородной серы) и газообразного сероводорода, проведенные различными исследователями [Карпов, 1988, Набоко и др., 1974, Hollingsworth, 2006], показали, что для сульфидов, самородной серы и газообразного сероводорода кальдеры характерны значения $\delta^{34}\text{S}$ от -2,5 ‰ до 3 ‰ [Бычков, 2009]. Изотопный состав сульфата растворов и отдельных сульфатных минералов колеблется в основном от -2,5 ‰ до 9 ‰ (рисунок 2.11). Эти данные могут свидетельствовать о глубинном происхождении серы.

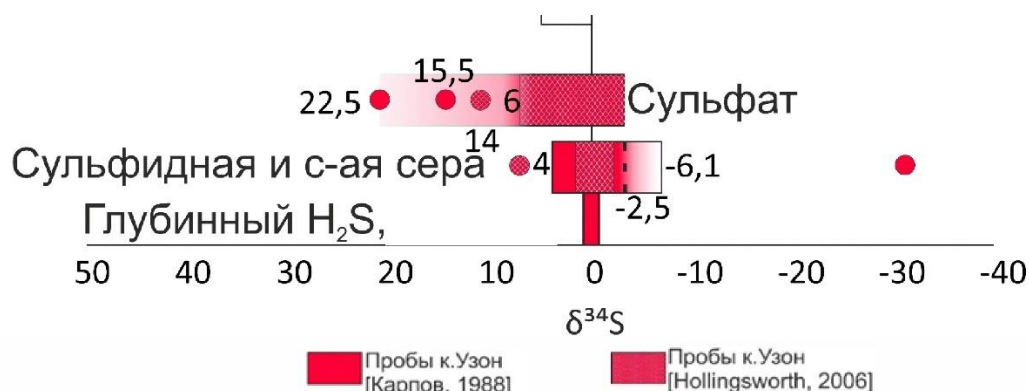


Рисунок 2.11. Изотопные соотношения $\delta^{34}\text{S}$ в кальдере Узон

При этом в работе [Hollingsworth, 2006] было установлено, что изотопный состав растворенного сульфата в различных типах термальных растворов имеют специфические значения (рисунок 2.12).

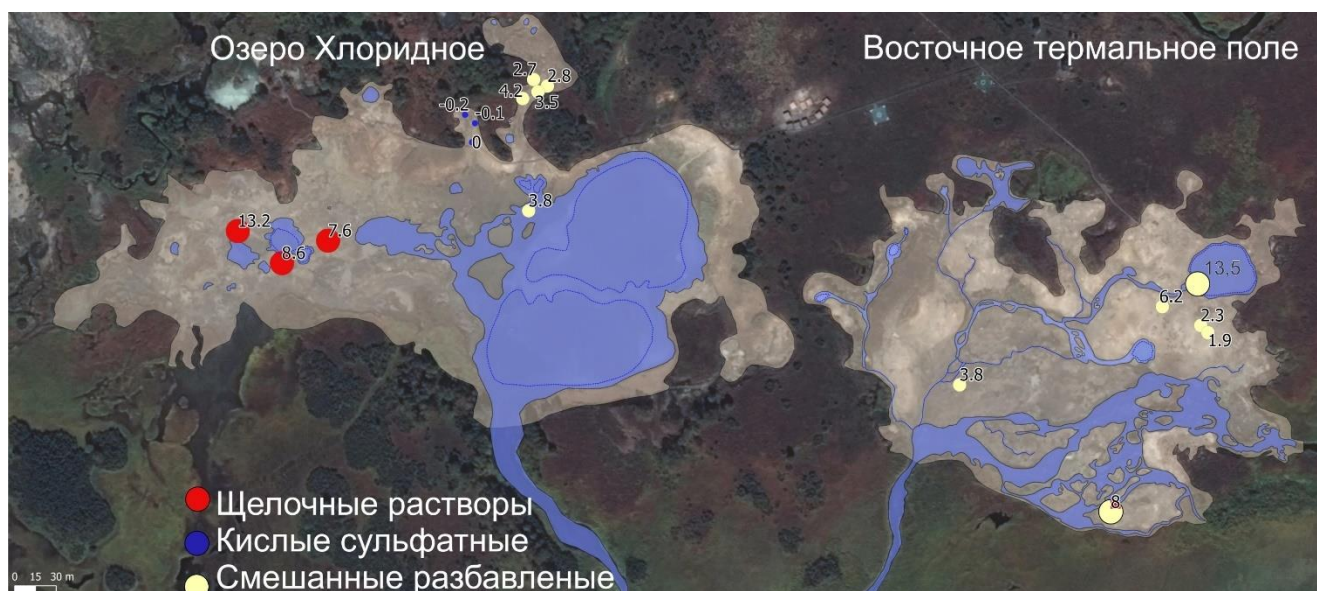


Рисунок 2.12. Содержание $\delta^{34}\text{S}$ в сульфате растворов термальных источников кальдеры Узон.

Кислые сульфатные типы вод имеют самые низкие изотопные соотношения близкие к 0 ‰. Для щелочно-хлоридных растворов характерны значения от 7,6‰ до 13,2‰. Для смешанных

типов растворов характерны величины $\delta^{34}\text{S}$ от 1,9‰ до 6,2‰. Согласно исследованию Hollingsworth, данный факт вызван особенностями в процессах фракционирования изотопов серы в различных типах гидротермальных флюидов (с преобладанием пара или жидкости).

2.4 Термальные озера

Термальные озера кальдеры Узон сформировались на месте глубоких воронок (диаметром 25-200 м глубиной до 25 м), возможно эксплозивного генезиса с выходами гидротермальных растворов по бортам и на дне [Набоко, 1974]. В кальдере Узон находится обширная сеть гидротермальных озер, которые по их расположению относительно главных тектонических нарушений кальдеры (рисунок 2.13), а также исходя из особенностей озерного осадкообразования классифицируются на 4 типа [Ерощев-Шак и др., 1992, 1996]:

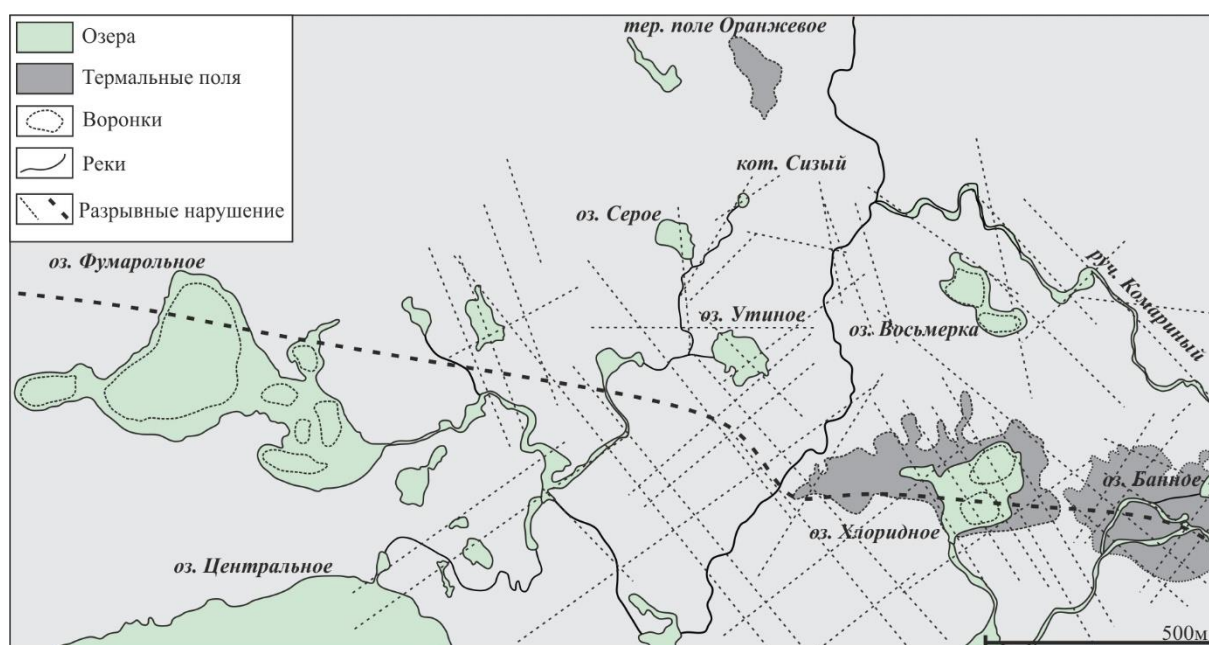


Рисунок 2.13. Расположение наиболее крупных термальных озер в кальдере Узон относительно тектонических нарушений по Добрецову Н. Л. [Добрецов и др., 2015].

1. Озера, расположенные непосредственно в зоне широтного глубинного разлома, по которому поднимаются гидротермальные растворы хлоридно-натрового типа (оз. Серное, оз. Банное).
2. Озера, второго типа, в которых в результате фреатических взрывов в озерное осадконакопление вовлекаются гидротермально изменённые породы фундамента (оз. Фумарольное).
3. Третий тип озер идентичен второму и отличается от него отсутствием современной рудной минерализации и меньшим объемом пресных вод, участвующих в водном балансе озера (оз. Хлоридное).

4. Четвертый тип озер расположен на удалении от глубинного тектонического разлома в зоне оперяющих его трещин (оз. Восьмёрка, оз. Серое, котел Сизый).

В представленной работе исследованы озера различных типов, по классификации В.А. Ерощев-Шак [Ерощев-Шак и др., 1992, 1996]: второго – Фумарольное, третьего – Хлоридное и четвертого – котел Сизый (рисунок 2.13).

2.4.1 Озеро Фумарольное

Озеро Фумарольное (54°30'05" N 159°09'06" E) расположено между Восточным и Западным термальными полями в центральной части кальдеры Узон, к северу от озера Центральное, в зоне глубинного тектонического разлома, на пересечении крупных разрывных нарушений северо-восточного, северо-западного и субширотного простирания [Ерощев-Шак, 2001; Набоко, 1974]. Данный участок относится к одним из наиболее гидротермально-активных в кальдере Узон и принадлежит к центральным термальным полям.

Озеро образовалось в результате слияния нескольких крупных фреатических воронок с диаметром до 150 м и глубиной до 25 м.; воронки разделены между собой узкими подводными хребтами, и образуют систему небольших слабо изолированных озер: I, II, IV. Наиболее изученным участком озера является озерко IV (рисунок 2.14), где расположены множественные выходы гидротермальных вод. В осадках озерка IV выявлена рудная минерализация [Ерощев-Шак и др., 1996, 1985] и, кроме того, гидротермальные выходы имеют хлоридно-натровый состав, что делает этот участок озера наиболее интересным для исследователей.

Озеро Фумарольное занимает площадь 18000 м² и является наиболее крупным термальным водоемом в кальдере вулкана Узон [Набоко, 1974; Ерощев Шак и др., 1992], (рисунок 2.14). Котловина озера Фумарольное образовалась в толще позднеплейстоценовых озерных отложений песчаника и псаммитовых туфов мощностью свыше 50 м, сформировавшихся из тефры вулкана Кихпиныч и Крашенинников [Ерощев Шак, 1992; Набоко, 1974; Карпов, 2013; Леонов, 1982]. Берега озера обрывистые, высотой от 5 до 13 м.

При исследовании береговых обнажений озера [Ерощев Шак, 1992] выявлено наличие вертикальной зональности в псаммитовых туфах характерной для сольфатарных полей, а также захороненные грифоны глиняных котлов и гейзеритовые постройки, что указывает, по мнению Г.А. Карпова [1980] на продолжительную гидротермальную деятельность, функционирующую здесь до формирования озера.

По данным Г.А. Карпова [1980] южный край IV озерка, находящийся под водой, состоит из пемзовых туфов, в порах которых содержится главным образом смектит, с небольшим количеством каолинита, при этом количество смектита увеличивается с глубиной.

В.А. Ерощев-Шак с командой исследователей установили, что «основным компонентом современных осадков являются глинистые минералы, представленные смектитом и каолинитом. Эти минералы вымываются термальными водами из пород фундамента и частично поступают из береговых пород» [Ерощев-Шак, 1985].

Содержание смектита минимально у берегов, вдали от гидротермальных источников. При этом в донных осадках местами образуются отложения сульфидов (в основном, сульфидов As и Fe, реже Sb), заполняющие собой трещины и поры в осадочном фундаменте. Минерализация приурочена к выходам гидротермальных растворов вблизи берегов и на мелководье в северной части бухты. Минералы As представлены аурипигментом и реальгаром с небольшим количеством аморфных сульфидов.

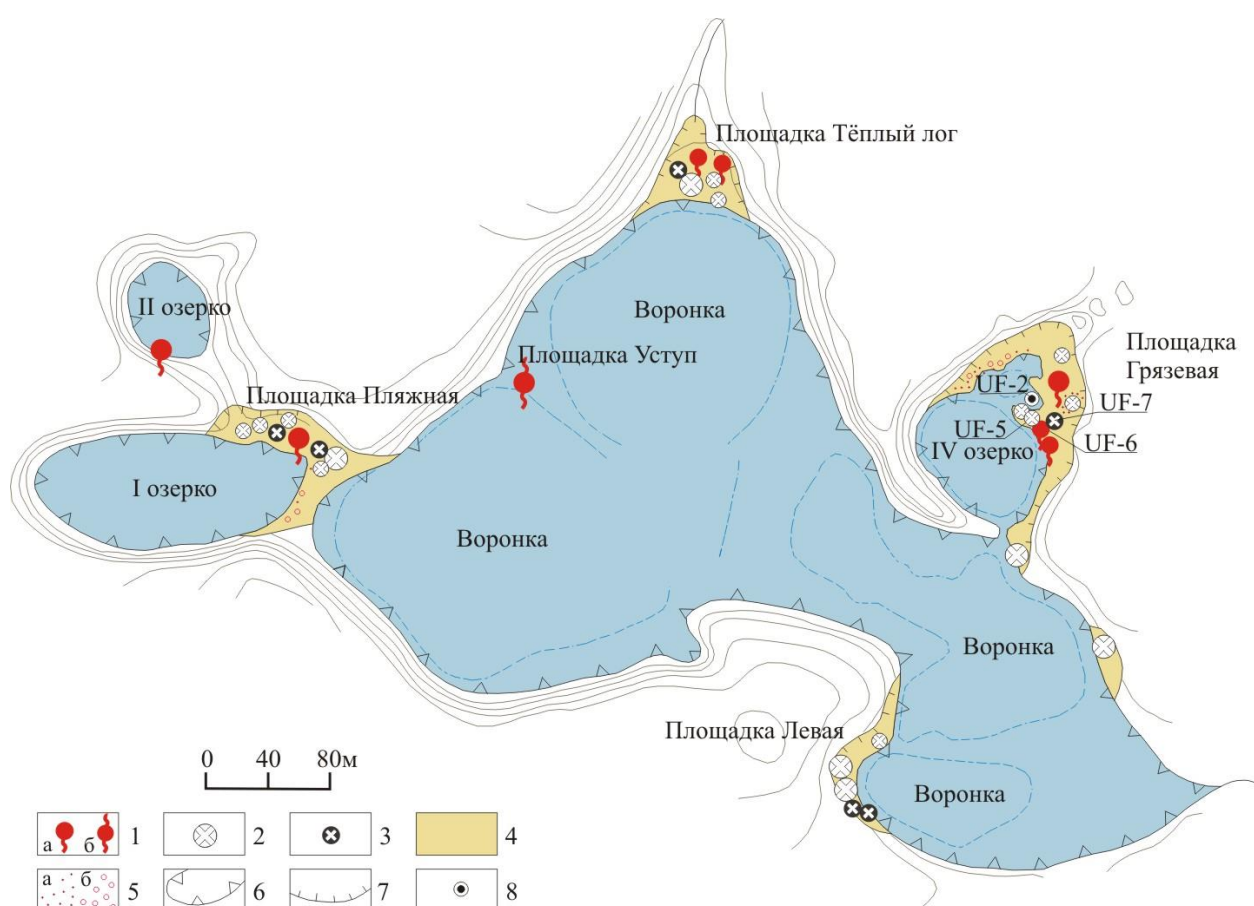


Рисунок 2.14. Схематический план озера Фумарольное, береговых термальных площадок [Набоко, 1974] и место отбора колонки донного осадка (UF-2): 1 – термальные источники (водяные воронки с видимым стоком, б – выходы из трещины); 2 – водной бессточный котёл; 3 – грязевой котёл; 4 – парящие площадки; 5 – мелкие кипящие грифоны (а – мелкие водяные котлы, б – грязевые котлы); 6 – контур водной поверхности озера; 7 – контур термальных площадок; 8 – место отбора колонки донных отложений.

Озеро Фумарольное является сточным - из юго-восточной части вытекает небольшой ручеек. Питание озера осуществляется преимущественно за счет гидротермальных растворов, разгрузка которых происходит на дне и в боковых отвесных стенках воронок. Анализ распределения температуры вод озера показал, что максимальная температура приурочена к наибольшим глубинам в местах выхода на дне высокотемпературных гидротермальных растворов [Ероцев-Шак, 1992]. Температура у дна составляет около 130°C, а на поверхности около 25°C.

Выходы гидротермальных вод имеют хлоридно-натриевый состав (рисунок 2.15), характеризуются высокой минерализацией, температурой (70-94°C), а также высоким содержанием различных ионов, в том числе «рудных и глубинных» элементов [Набоко, 1974]. Состав растворов озера Фумарольного вдали от гидротермальных выходов претерпевает изменения химического состава, кислотности и окислительно-восстановительного потенциала [Карпов, 1976; Ероцев-Шак и др., 1985, 1996]. Исследования химического состава воды для четвертого озера показали, что воды залива по содержанию хлоридов и общей минерализации делятся на два типа [Карпов, 1976; Ероцев-Шак и др., 1985, 1996]. Первый тип – это глубинные хлоридно-натриевые воды, различающиеся главным образом содержанием анионов хлора, кремнекислоты, а также содержаниями других глубинных компонентов раствора, таких, как K, Li, Na. Этот тип вод, в основном, наблюдается в глубоководных толщах (глубже 13 м) в южной части бухты Пийпа. Второй тип вод наблюдается в приповерхностном слое 0,4-0,5 м возле берегов северной части бухты, где происходит интенсивное смешивание горячих термальных растворов с поверхностными бикарбонатно-кальцевыми водами.

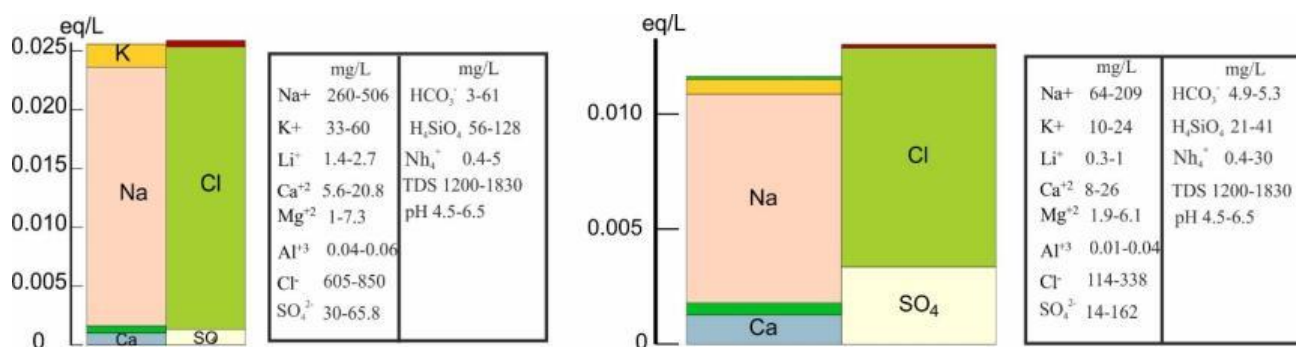


Рисунок 2.15. Состав геотермальных растворов озера Фумарольное: глубинные воды (слева); поверхностные растворы (справа) [Ероцев-Шак, 1992; Набоко, 1974].

Для озера Фумарольное глубинными компонентами растворов также считали K, Li, Cs, Na, Rb, кремневая кислота, As, Sb и некоторые другие в то время, как Ca, Mg, Al, Fe, сульфат ионы, карбонаты имеют поверхностное происхождение и поступают с метеорными водами [Ероцев-Шак и др., 1985, 1992, 1996; Набоко, 1974].

2.4.2. Озеро Хлоридное

Озеро Хлоридное ($54^{\circ} 29' 58.31''$ N $160^{\circ} 00' 29.99''$ E) расположено в центральной части Восточного термального поля и представляет наиболее гидротермально активный участок кальдеры Узон. Размеры озера составляют 150 на 200 м, берега водоема в основном пологие, лишь в северно-восточной и восточной части озера они становятся обрывистыми и возвышаются над урезом воды на высоту около 3-4 м. При этом объем воды озера небольшой, глубина воды на большей территории озера составляет около 0,4 м [Карпов, 1976; Карпов, 1998; Ерощев-Шак, 1985, 1996].

Озеро Хлоридное образовалось в результате опускания восточного блока термального поля, которое было вызвано фреатическими взрывами [Набоко, 1974; Ерощев-Шак и др., 1992, 1996, 1985], сформировавшими глубокие воронки, находящиеся в северной и южной части озера, диаметром 80 м и 50 м соответственно. Глубина северной воронки составляет 36 м, а южной 23 м. К северной воронке приурочен узкий желоб субширотного простирания (рисунок 2.16).

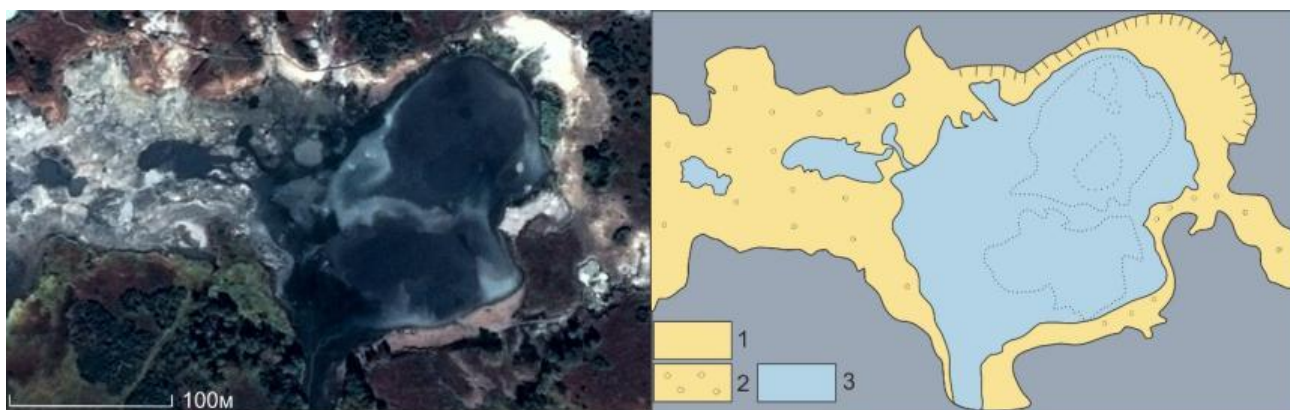


Рисунок 2.16. Схематический план озера Хлоридное (фото Google Earth слева). 1 – парящие площадки; 2 – мелкие кипящие грифоны (мелкие водяные котлы, грязевые котлы); 3 – площадь водной поверхности озера.

Котловина озера залегает в толще гидротермально измененных тефроидов, состоящих из пемз, шлаков, лав и вулканического стекла на севере, а на юге обрамлена береговыми породами, главным компонентом которых является самородная сера. Фундаментом озера служит гидротермально измененные гравелиты, сцементированные опалом, на котором залегает серый ил, состоящий главным образом из глинистых минералов, а также имеет в своем составе S^0 , сульфиды Fe и As [Набоко, 1974; Ерощев-Шак и др., 1992, 1996]. Отличительной особенностью современных осадков озера Хлоридное является наличие в них частиц сферической, полусферической формы самородной серы с размерами 1-2 мм. Эти частицы, как считается, образуются на поверхности воды вследствие сорбции тончайших серных плёнок на взвеси,

поднимающейся со дна вследствие интенсивного газовыделения. Серные пленки на поверхности озера возникают вследствие окисления сероводорода, поднимающегося со дна озера. Взвесь, поднимающаяся со дна, состоит из тонкодисперсной самородной серы, каолинита и смектита в равных пропорциях [Ерощев-Шак и др., 1992, 1985, 1996]. По данным Ерощев-Шака В.А. с соавторами на базе теоретических и практических расчетов было установлено, что «кристаллизация глинистых минералов из термальных вод на дне озера Хлоридное мало вероятно вследствие низкой концентрации в этих водах основных минералообразующих компонент – кремния и алюминия» [Ерощев-Шак и др., 1985], и в тоже время «глинистые минералы являются продуктами, суффундированными из гидротермалитов фундамента этих озер и в меньшей степени принесенными с окружающей суши» [Ерощев-Шак и др., 1992].

По бортам озера и на его дне находятся многочисленные источники хлоридно-натровых гидротермальных растворов, температура которых может достигать 86-97 °С при этом состав раствора озера на поверхности является хлоридно-сульфатным с $\text{pH} = 2-2.5$ и температурой около 30°С [Набоко, 1974, Карпов, 1976]. Происходит это в результате окислительного выщелачивания сульфидов, как считается в том числе и под воздействием микроорганизмов, производящих серную кислоту, а также разбавления глубинных растворов водами поверхностного формирования [Карпов, 1976; Карпов, 1998]. В целом в озере наблюдается три типа растворов [Ерощев-Шак и др., 1992, 1985] имеющих четкую локализацию:

1. Воды первого типа - глубинные высокотемпературные растворы, поступающие из источников, находящихся на дне северной и южной воронок, характеризуются минерализацией больше 1,9 г/л, $\text{pH} = 4$, высоким содержанием ионов хлора (до 770 мг/л) и повышенными значениями кремнекислоты (до 370 мг/л). Воды первого типа, являются наименее разбавленными геотермальными растворами хлоридно-натриевого типа и близки по данным [Ерощев-Шак и др., 1992] к катионному составу хлоридно-натриевых термальных растворов скважины Р-8, которая находится неподалеку от западной окраины озера.

2. Растворы второго типа характеризуются меньшей по сравнению с водами первого типа минерализацией, достигающей значений до 1,5 г/л и подразделяются на две подгруппы по содержанию кремнекислоты. Воды первой подгруппы второго типа содержит в своем составе с среднем 250 мг/л кремнекислоты и встречаются в придонных частях озера; вторая подгруппа вод содержит кремния до 90 мг/л и приурочена к западной части озера. Генетически воды этого типа представляют собой смешение вод первого типа с поверхностными водами.

3. Третий тип растворов формируется из поверхностных вод, стекающих с восточной и юго-восточной периферии озера. Третий тип вод встречается в восточной и юго-восточной части озера и характеризуется низкой минерализацией < 1 г/л, а также низкими содержаниями хлоридов.

2.4.3 Сизый котел

Котел Сизый, располагается между III участком Восточного термального поля и Оранжевым термальным полем (рисунок 2.17).

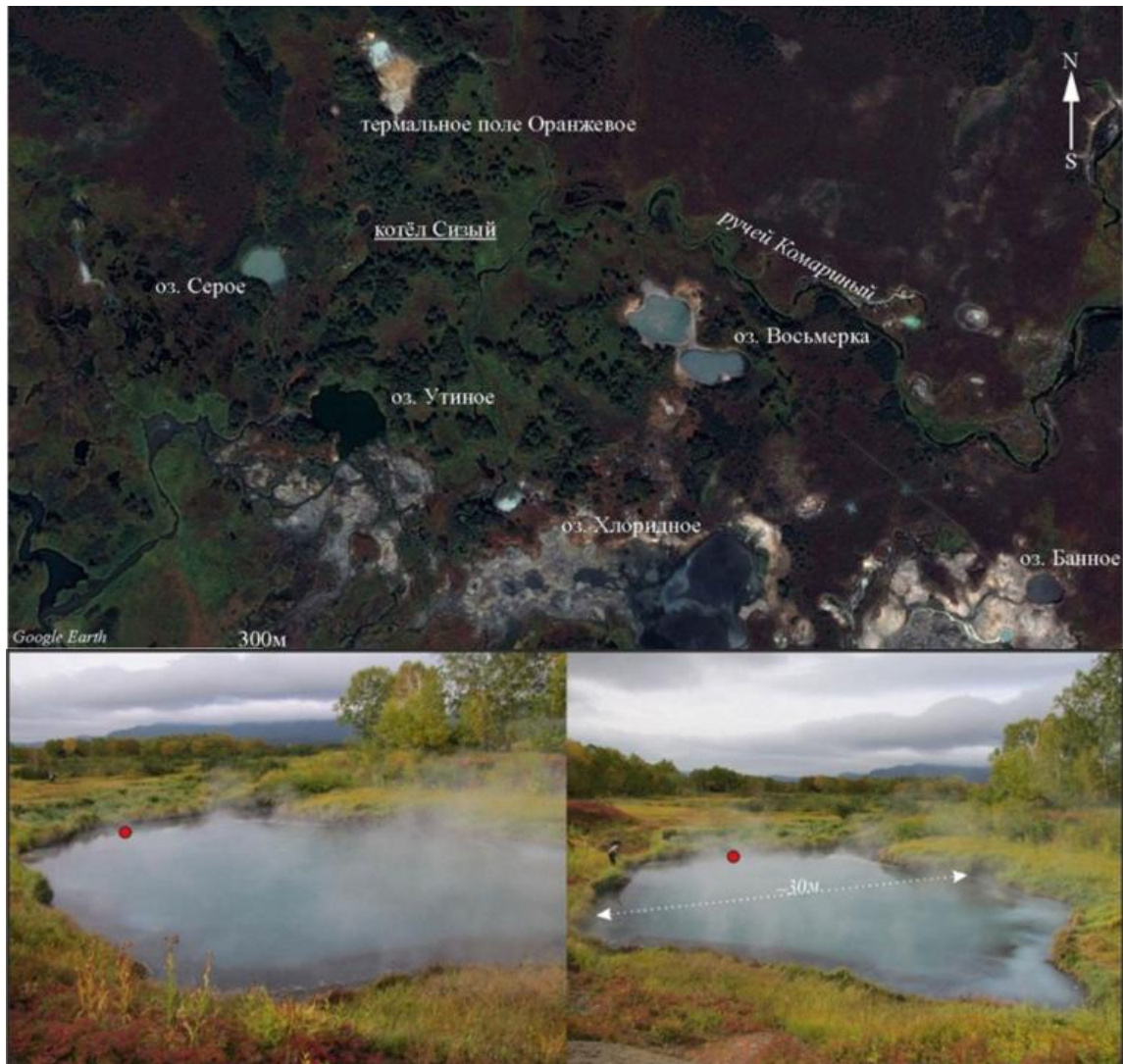


Рисунок 2.17. Расположение котла Сизый в кальдере Узон. Сверху представлено изображение со спутника (Google Earth). Снизу представлены фотографии котла Сизый. Красной точкой отмечено место отбора колонки донных отложений.

Котел Сизый находится в зоне оперяющего меридионального разлома к северу от озера Утиное. Котел является фреатической воронкой с отвесными стенками. Из котла вытекает небольшой ручей, питание которого осуществляется в основном за счет гидротермальных растворов, выходы которых находятся на дне и боковых стенках котла. Берега водоема пологие, с восточной стороны становятся крутыми, с углом наклона порядка 45 градусов, возвышаются над уровнем воды на высоту порядка 2-3 метров и покрыты растительностью. Температура растворов термального водоема составляет 72°C. Хотя этот котел является одним из самых больших в кальдере Узон (диаметр составляет порядка 30 м, таким же диаметром обладает и

озеро Банное) и одним из самых горячих, литературные данные об этом водоеме ограничиваются лишь скухими сведениями об основных ионах, содержащихся в его водах. Состав вод по данным Набоко является хлоридно-сульфатно-натровым, с $pH = 6,6$, с общей минерализацией $0,7$ г/л. Основной состав растворов котла Сизый описывается формулой Курлова [Набоко, 1974]:

$$M_{0.7} \frac{Cl39SO_439HCO_323}{Na55Ca14Mg14NH_48}$$

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Полевые исследования

В ходе экспедиционных работ проводился отбор проб поверхностной воды и донных отложений термальных озер кальдеры вулкана Узон.

Растворы термальных озер отбирались вблизи термальных выходов, как можно ближе к месту отбора колонки донного осадка. На месте анализировали неустойчивые параметры растворов: pH, Eh, температура, минерализация, содержание O_2 , H_2S . Все параметры определялись с использованием переносной комплект-лаборатории «Обь» («Инфраспек-Аналит», Россия). Значение pH измерялось комбинированным электродом ЭСЛК-01.7. Eh определялся платиновым электродом (ЭРП-101) с хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродом сравнения с учетом стандартного электродного потенциала. Для измерения концентрации анионов HS^- были использованы ионоселективный электрод ЭКОМ- S^{2-} и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ1М3.1. Концентрации растворенного кислорода определялись амперометрическим сенсором парциального давления кислорода с газопроницаемой мембраной (электрод Кларка). Дополнительно концентрации O_2 и HS^- контролировались при помощи мобильных тестов фирмы MERCK, Германия. Ошибка таких параллельных измерений двумя независимыми методами составляла не больше 5—10 %.

Для лабораторного определения микроэлементов, содержащихся в воде, растворы отбирали в пластиковые пробирки объемом 50 мл. Пробы вод фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм. Часть пробы консервировали концентрированной, очищенной дистилляцией HNO_3 из расчета 2 мл на 0.5 л раствора.

Пробоотбор донных отложений осуществлялся при помощи цилиндрического пробоотборника из нержавеющей стали с вакуумным затвором конструкции НПО «Тайфун» (диаметр 82 мм, длина 40 см), позволяющим отбирать пробы донных отложений без нарушения их структуры. После бурения керн донных отложений извлекался из пробоотборника и упаковывается в полимерную пленку, а затем для его сохранности при транспортировке помещался в пластиковую трубу (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1. Этапы отбора кернов донных отложений термальных озер с помощью цилиндрического пробоотборника из нержавеющей стали с вакуумным затвором (а– выбор места и отбор керна; б– извлечение керна из пробоотборника; в – пробоотборник; г – извлеченный керна; д – упаковка керна в полимерную пленку; е – упаковка керна в пластиковую трубу)

Верхние слабо консолидированные слои осадка для сохранения их первоначальной структуры опробовались с применением алюминиевого цилиндра, который вдавливался в донные отложения, а после отбора проб оборачивался полимерной пленкой и транспортировался в ненарушенном состоянии в лабораторию. Непосредственная подготовка керна донных отложений к анализам проводилась в лабораторных условиях.

3.2. Лабораторные исследования

2.2.1. Исследование состава термальных растворов.

Состав растворов определялся комплексом методов с перекрестным контролем результатов. Применяли методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) (на приборе Optima 4300DV), капиллярного электрофореза, ICP-MS, атомно-абсорбционной спектроскопии.

Основной ионный и микроэлементный состав вод определялся следующим комплексом методов:

— методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием системы «Prominence 20 LC», Shimadzu, Япония, с кондуктометрическим детектором, колонка Star-Ion A300 10×4.6 mm (Phenomenex, США), элюент: 1.7 ммоль/л NaHCO_3 /1.8 ммоль/л Na_2CO_3 , скорость потока 1.5 мл/мин (для ионов Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_2^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-});

— методом капиллярного электрофореза, на приборе «Капель 103-Р», Россия (для ионов Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_2^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+);

— методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, на приборе «iCAP 6500», США (Na, Mg, Ca, K, Fe, Mn, Li, Sr, B, Ba, Si и др.);

Анализируемые растворы измеряли на квадрупольном ICP-MS масс-спектрометре Agilent 7500 се. Система ввода проб: концентрический кварцевый распылитель (400 мкл/мин, режим подачи растворов — самораспыление), кварцевая распылительная камера Скотта, кварцевая горелка с системой ShieldTorch. Для калибровки масс-спектрометра использовали смешанный стандарт, приготовленный из многоэлементных стандартных растворов фирмы HIGH-PURITY STANDARDS (Charleston, USA) ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B, а также стандартный образец байкальской бутилированной воды № 1293 [Suturin et al., 2003]. В качестве внутреннего стандарта использовали индий (50 мкл раствора In на 2 мл образца = 409 мкг/л). Содержание элементов в образцах даны с учетом разбавления и за вычетом холостых. Для оценки ошибок определения использовалась экспериментально установленная зависимость коэффициента вариации (RSD %) от величины аналитического сигнала (N, имп./с), которая в рамках статистики Пуассона (квазипериодические процессы) была аппроксимирована степенной функцией $\text{RSD \%} = 125.71 \cdot N^{-0.33103}$, где $N = 20\text{—}20\,000$ имп./с. Сигналы величиной более 20 000 имп/с характеризуются RSD 5 % и лучше, сигналы величиной менее 20 имп/с характеризуются RSD более 50 % [Suturin et al., 2003].

2.2.2. Исследования донных отложений

Для определения концентраций химических элементов вдоль профиля керна донных отложений термальных озер был применен метод неразрушающего сканирования РФА с использованием синхротронного излучения.

Образцы для сканирования РФА-СИ были изготовлены по методике, описанной в [Phedorin, Goldberg, 2005] и представляют собой пластинки влажного осадка с геометрическими размерами $30 \times 1,5 \times 0,5$ см, вырезанные из центральной части колонки (керн) и помещенные в алюминиевые кюветы. Приготовленные «слэбы» оборачивались в два слоя полимерной пленки толщиной 10 микрон, для предотвращения нарушения целостности исследуемого материала, а также для защиты осадка от высыхания.

Для учета вариации влажности по длине исследуемой колонки, а также для конвертации относительных значений концентраций химических элементов в абсолютные значения был применен метод внешнего стандарта. Для этого на различных интервалах исследуемого керна донных отложений были выбраны участки размером около 0,5-1 см с которых отбирались фрагменты осадка, которые затем высушивались, перетирались и гомогенизировались. Из подготовленного материала прессовались 30 мг таблетки 5 мм диаметра [Phedorin, 2007]. В

качестве образцов сравнения были использованы стандарты: Бил-1, а также непосредственно образцы самого исследуемого материала, химический состав которых был исследован с помощью ААС. В этом случае влияние матричных эффектов в виду идентичности материалов образца сравнения и пробы минимально [Бахтиаров, 1985, Эрхардт, 1985]. Концентрация химического элемента определялись по формуле: $C_i = \frac{n_i}{n_{i^{ст}}} C_{i^{ст}}$, где индекс «ст» относится к измерению в стандартном образце сравнения, n_i - количество импульсов i -го аналита в измеренном спектре, C - концентрация химического элемента.

Подготовленный таким образом образец анализировался на оборудовании ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-3" в ИЯФ СО РАН, оснащенного Si(Li) полупроводниковым детектором производства фирмы "Oxford Instruments" с площадью кристалла 10мм и энергетическим разрешением 160 эВ (на линии 5.9 кэВ) с двух кристалльным монохроматором из пиролиитического графита, позволяющим генерировать первичное излучение в диапазоне энергий от 15 до 47 кэВ [<http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/stations/passport/3/>].

«Слэбы» облучались пучком коллимированного, поляризованного, монохроматического излучения с вертикальной апертурой 1 мм. Использовались два режима анализа: с энергией источника 27 кэВ и 40 кэВ, первый – для определения элементов от К до Мо, второй – для определения более тяжелых элементов, вплоть до Ва, а также для контроля, полученных в предыдущих сериях анализа, данных. Экспозиция на точку составляла 45-100 секунд, при общем количестве частиц, попадающих в детектор в секунду 5000-10000 Гц. Экспозиция при исследованиях таблеток составляла 120-300 сек при загрузке детектора 12 кГц.

Обработка полученных спектров была выполнена в программном обеспечении Axil. При выполнении данной методике в заданном режиме РФА достигались следующие пределы обнаружения и погрешности (таблица 4) [Дарьин, Ракшун, 2013]. Данная методика выполнения измерений химического состава геологических проб методом РФА с помощью синхротронного излучения была аттестована Сибирским государственным научно-исследовательским институтом метрологии (ФГУП «СНИИМ»). Свидетельство об аттестации МВИ №3-06 (таблица 4) (аналитик Кириченко И.С.).

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) был использован для определения широкого спектра химических элементов, а полученные с помощью него данные химического состава исследуемого материала, были использованы также для преобразования распределения количества флуоресцентных гамма-квантов в концентрации элементов по методу внешнего стандарта, а также для верификации данных РФА-СИ. ААС был выполнен в аналитическом центре ИГМ СО РАН на спектрометре Solar М6, с относительной погрешностью анализа 10-35% (аналитик Букреева Л. Д.). Гранулометрический анализ керн донных отложений озера

Фумарольное был проведен на лазерном анализаторе размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTech в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН в лаборатории почвенно-физических процессов. Для определения размера частиц в разрезе керна донных отложений образец растирался в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником, затем просеивался через сито 1 мм. Из просеянного образца бралась навеска 2 гр., помещалась в колбу и заливалась 250 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивался в течение 30 мин на встряхивателе. Далее перемешанный раствор проливался через сито 0,5 мм. Частицы, оставшиеся на сите, размером >0,5 мм переносились на фарфоровую чашку, высушивались в сушильном шкафу при 105°C в течение 2 часов и затем взвешивались на аналитических весах. Часть фильтрата с частицами размером <0,5 мм переносилась в лазерный анализатор размера частиц (аналитик к.б.н. Чумбаев А.С.)

Таблица 4. Пределы обнаружения РФА-СИ

Исследуемый элемент	Предел обнаружения, ppm	Погрешность измерения, %
K, Ca	500	10-15
Ti, V, Cr	100-150	10-15
Mn, Fe	30-50	7-10
Co, Ni, Cu, Zn	2-5	5-10
As, Se, Br	0.3-1	3-5
Rb, Sr, Y, Zr	0.1-0.5	3-5
Cd, In, Sn, Sb, I	1-3	10-15
Ba, La, Ce	3-5	5-10
Th, U	10-15	7-15

Для определения скорости осадконакопления был использован метод датирования донных отложений по ^{210}Pb (выбрана модель постоянного потока ^{210}Pb). Метод основан на измерении концентрации изотопа ^{210}Pb , накапливающегося в донных осадках озера за счет выпадения его из атмосферы, при этом содержание ^{210}Pb с глубиной уменьшается за счет радиоактивного распада [Мельгунов, 2001].

Данная модель базируется, как и другие модели оценки возраста, основанные на измерении содержания ^{210}Pb (метод неравновесного свинца и модель постоянной начальной концентрации), на предположениях о постоянстве потока атмосферного ^{210}Pb , поступающего в донные отложения, об отсутствии миграции изотопов свинца после отложения донных осадков, а также о независимости активности ^{210}Pb (дочернего продукта распада ^{226}Ra находящегося в донных отложениях) от глубины. Коренное отличие же данной модели от других заключается в допущении факта непостоянства скорости осадконакопления [Мельгунов, 2001].

Измеряя концентрацию ^{210}Pb в слоях, можно определить возраст осадка глубины «х» по формуле [Мельгунов, 2001]:

$$t(x) = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(x)}{A_0} \quad (3.1)$$

где $A(x)$ – суммарная активность «атмосферного» ^{210}Pb ниже глубины «х»; A_0 – полная интегральная активность атмосферного ^{210}Pb для всей колонки; λ – постоянная распада ^{210}Pb .

При невозможности определения глубины горизонта с нулевым содержанием атмосферного ^{210}Pb применялся метод линейной интерполяции.

Для измерения содержания ^{210}Pb верхние горизонты керна донных отложений разрезались по возможности на тонкие слои от 0.5 см до 1 см, затем высушивались и перетирались до однородного состояния. Измерения содержание ^{210}Pb проводились на HPGE детекторе колодезного типа с объемом кристалла $V=220\text{см}^3$ (аналитик к.г.-м.н. Мельгунов М. С., Кириченко И.С.)

Содержания основных породообразующих элементов в пирокластических горизонтах (полный силикатный анализ) определялись методом РФА. Измерения выполнялись на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP фирмы ARL (Applied Research Laboratories). Диапазон определяемых содержаний – $1 \cdot 10^{-6}$ – 10^2 масс. %, погрешность для определяемых компонентов не превышает таковую для второй категории точности по ГОСТ 41-08-212-82 (не более 30 %) (аналитик Карманова Н. Г.)

Валовые содержания элементов в твердом веществе пепловых горизонтов определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) с применением спектрометра iCAP XP Pro Duo (Thermo Scientific, США). Подготовка проб проводилась разложением смесью кислот (HF , HNO_3) или сплавлением с пироксидом натрия. Определяемый диапазон концентраций 0.00001–10 масс. %, относительная погрешность анализа для всего диапазона определяемых элементов – 10–35 % ($P=0.95$). Для контроля правильности анализа использовались международные стандартные образцы состава: G-2 (гранит), BHVO-1 (базальт), BCR-1 (базальт) (аналитик Сарыг-оол Б. Ю., Воднева Е.Н.).

Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах и $\delta^{13}\text{C}$ валовых проб определялся на масс-спектрометре FINNIGAN MAT-253 с приставкой GasBench II для анализа изотопов углерода в карбонатах в проточном (чистый He) режиме и с приставкой Flash EA 1112. Изотопные значения $\delta^{13}\text{C}$ приводятся относительно стандарта V-PDB. Точность определения $\delta^{13}\text{C}$ составляла ± 0.1 ‰, $\delta^{18}\text{O} \pm 0.1$ ‰, (аналитик д.г.-м.н. Пономарчук В.А).

Вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ без предварительной обработки реагентами были определены для некоторых горизонтов донных отложений термальных озер по стандартной методике дифференциального разложения. Для наиболее распространенных в осадках смесей карбонатов – кальцита, доломита-анкерита, сидерита – выбрана следующая последовательность

и длительность растворения в H_3PO_4 : измерение через 2 ч реакции, продувка; измерение через 24 ч, продувка; измерение через 7 дней.

Для изучения эффекта влияния реагентов на изменение значения $\delta^{13}\text{C}$, вещество в количестве 0.5 г помещалось в тефлоновые стаканчики и к нему постепенно добавлялось 10 % HCl объемом 3 мл. Затем вещество нагревалось без кипячения в течение 30 минут до прекращения видимой реакции. После этого оно остужалось и промывалось дистиллированной водой. Вещество отделяли от раствора центрифугированием и сушили. Для определения потерь вещества, сухой остаток взвешивался.

В параллельную пробу, находящуюся в тефлоновых стаканчиках, и содержащую 0.5 г вещества, постепенно добавлялось 6 мл 30 % H_2O_2 . Затем пробу нагревали без кипения в течение 1 часа, постепенно добавляя H_2O_2 до прекращения видимой реакции. Затем пробу остужали и промывали дистиллированной водой. Вещество отделялось от раствора с помощью центрифугирования. Сухой остаток взвешивали.

Для исследования изотопного отношения серы использовались, как валовые пробы донных отложений, так и, где было возможно было проведено разделение S-содержащих минералов (сульфиды отделялись от сульфатов) под биноклем. Анализ изотопного состава серы проведён в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на базе Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск) под руководством д.г.-м.н. В.Н. Реутского. Процедура изложена в работе [Пальянова и др., 2016]. Определение отношений стабильных изотопов серы проводили с использованием газового изотопного масс-спектрометра Delta V Advantage в режиме двойного напуска. Процедуру подготовки проб и масс-спектрометрических измерений контролировали набором образцов стандартного изотопного состава: IAEA-S-1 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = -0.3$), IAEA-S-2 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = +22.7$), IAEA-S-3 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = -32.3$) и NBS-127 (барит с $\delta^{34}\text{S} = +20.3$), а также лабораторных стандартов. Воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$ не хуже 0.2 ‰ (2 σ). Величины $\delta^{34}\text{S}$ приведены относительно стандарта VCDT.

Изучение особенностей морфологии и идентификации отдельных минеральных частиц проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением сканирующего электронного микроскопа MIRA3 LMU фирмы TESCAN (Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 450+ на базе энергодисперсионного спектрометра X-MAX 80 фирмы Oxford Instruments NanoAnalysis (Великобритания). Разрешающая способность – 1 нм. Рабочее расстояние – 15 мм. Ускоряющее напряжение – 20 кВ. Зондовый ток – 1.5 нА. Данные о составе минералов получены при времени набора спектра 60 секунд.

Исследование минерального состава донных отложений было проведено на дифрактометр ДРОН 4, режим съемки 40кВ, 24 мА, медное излучение (Cu- α) в ИГМ СОРАН (аналитик Мирошниченко Л. В.)

Методы вейвлет и Фурье анализа.

Закономерности в распределение химических элементов вдоль керн донных отложений, возникающие вследствие влияния различных факторов, влияющих на процесс осадконакопления, могут быть скрыты в структуре сигнала и невидимы в исходном виде. Среди многих известных преобразований выявляющих скрытые особенности сигналов выделяются Фурье преобразование и Вейвлет анализ [Бурнаев, 2007].

Анализ распределения химических элементов вдоль колонок донных отложений термальных озер был выполнен автором с использованием метода вейвлет и Фурье анализа, с помощью разработанного программного кода расчета вейвлет и Фурье спектров, на основе опубликованных данных [Torrence et al., 1997] в программном пакете matlab. Для интерпретации данных вейвлет анализа была построена проекция спектра $W(a, b)$, являющегося поверхностью, на плоскость (a, b) , с изолиниями, показывающими изменение интенсивности амплитуд вейвлет преобразования на разных масштабах и их локализацию во временной области.

Выбор вейвлета, граничные условия и верификация разработанного алгоритма вейвлет анализа описаны в главе «Методические разработки».

Статистические исследования распределения химических элементов были выполнены в математическом пакете Statistica 10.

ГЛАВА 4. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ (ВЕЙВЛЕТ АНАЛИЗ)

В данной работе был взят за основу алгоритм вейвлет анализа, реализованный в работе [Torrence, Compo, 1998], на основе которого в математической среде matlab была написана программа расчета вейвлет и Фурье спектров. Данная программа была успешно протестирована на простых классических моделях комплексных синтетических сигналов, а также сложных временных природных сериях.

4.1 Теория Вейвлет анализа. Выбор Вейвлета. Граничные условия

Большинство сигналов, встречающихся на практике, имеют амплитудно–временное представление. Однако, во многих случаях оказывается, что наиболее интересная для исследователя информация сосредоточена в частотной области. Частотный спектр показывает наличие в сигнале гармоник с определёнными частотами [Бурнаев, 2007].

Классическое преобразование Фурье превосходно подходит для анализа стационарных сигналов, однако в случае нестационарных сложных сигналов, с которыми обычно приходится сталкиваться на практике, Фурье анализ оказывается недостаточно эффективным [Новиков, 1999]. Одним из главных недостатков Фурье преобразования является то, что оно не дает ответов на вопрос, как изменяется спектральная характеристика сигнала во времени. Так спектр Фурье сигнала, представляющий собой сумму синусоид с разными частотами, будет не отличим от спектра сигнала, представляющего собой последовательно следующие друг за другом синусоиды с различными частотами. Также Фурье анализ сигналов не способен правильно определять частотные характеристики частотно-модулированных сигналов. Связано это с тем, что по определению Фурье анализ раскладывает сигнал на синусоиды различной частоты, а функция синуса обладает компактным носителем только в частотной области, но не во временной, что делает невозможным использование Фурье анализа для аппроксимации нестационарных сигналов [Polikar, 1999]

Вейвлет анализ одномерного сигнала это разложение этого сигнала по базису состоящего из обладающей определёнными свойствами солитоноподобных функции (вейвлета) посредством масштабных изменений и переносов [Афанасьев, 1996] Таким образом, в отличие от Фурье анализа, определяющего имеющиеся частоты в обрабатываемом сигнале (раскладывает временной сигнал в частотную область), вейвлет анализ раскладывает данный сигнал во

временную-частотную область, и определяет не только доминантные частоты, присутствующие в обрабатываемом сигнале, но и их положение во времени, что, особенно важно, в случае нестационарного сигнала, изменяющегося во времени [Polikar, 1996].

Непрерывное вейвлет преобразование определяется как [Чуи, 2001]:

$$W(a, b) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \underline{\psi}\left(\frac{t-b}{a}\right) dt, \quad (4.1)$$

где $W(a, b)$ – вейвлет коэффициенты, определяющие корреляцию между особенностями сигнала и вейвлет функцией. [Бурнаев, 2007]; a и b – параметры масштаба и сдвига, отвечающие за период анализируемого сигнала и за его временную локализацию соответственно; $x(t)$ – исследуемый сигнал; совокупность коэффициентов $W(a, b)$ образуют вейвлетную плоскость; $\psi(t)$ – материнский вейвлет (непрерывная функция с компактным носителем, как во временной, так и в частотной области); $\underline{\psi}$ – операция комплексного сопряжения.

Величину $E(a, b) = |W(a, b)|^2$ называют локальным спектром энергии – определяет спектральную характеристику не только для заданного масштаба, но и для параметра сдвига, а величину $E_w(a) = \int_{-\infty}^{\infty} |W(a, b)|^2 db$ называют глобальным спектром энергии – показывает распределение энергии по масштабам, аналог спектра мощности Фурье $E(\omega)$ [Витязев, 2001].

Для интерпретации данных вейвлет анализа обычно для удобства восприятия строят проекцию спектра $W(a, b)$, являющегося поверхностью, на плоскость (a, b) , с изолиниями, показывающими изменение интенсивности амплитуд вейвлет преобразования на разных масштабах и их локализацию во временной области [Астафьева, 1996]. Так как коэффициенты $W(a, b)$ определяют корреляцию между поведением сигнала и вейвлет функцией $\psi(t)$ в окрестностях некоторой точки с координатами (a_0, b_0) , то значение модуля амплитуды вейвлет преобразования будет тем больше, чем больше корреляция между ними. Вейвлет спектр отчетливо отображает такие тонкие особенности сигнала, как разрывы, изменение частот гармоник, присутствующих в сигнале и др. [Воскобойников, 2010].

В качестве материнских вейвлетов используют различные функции, обладающие следующими свойствами [Farge, 1992; Астафьева, 1996]:

1) локализация, вейвлет функция должна обладать компактным носителем не только в частотной области, но и во временной (это значит, что вейвлеты и их преобразования Фурье отличаются от нуля на малых интервалах времени и частот и равны нулю вне этих интервалов [Витязев, 2001]).

2) ограниченность $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t)| dt < \infty$ и $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t)|^2 dt < \infty$

3) нулевое среднее $\int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) dt = 0$

Выбор вейвлета.

Существует большое количество часто используемых вейвлетов, применение которых в каждом индивидуальном случае обусловлено задачами поставленными исследователями. В зависимости от этих задач и анализируемого сигнала тот или иной вейвлет может оказаться наиболее подходящим для решения поставленных целей [Lewalle, 1995].

Выбирая вейвлет для анализа исследуемого сигнала необходимо учитывать такие свойства вейвлета, как [Torrence, Compo, 1998; Farge, 1992]: ортогональность или неортогональность вейвлета, неортогональные вейвлеты лучше подходят для анализа временных серий, где ожидается непрерывное изменение амплитуд вейвлет коэффициентов, в то время, как ортогональные вейвлеты хорошо подходят для сжатия сигналов; комплексный вейвлет или «реальный» – комплексные вейвлеты можно разделить на реальную составляющую, несущую информацию об амплитуде и на мнимую, отвечающую за фазу, в то время, как «реальные» вейвлет говорят только об амплитуде. Комплексные вейвлеты лучше подходят для анализа данных о колебательных свойствах сигнала, а «реальные» вейвлеты для выделения пиков или неоднородностей. Также необходимо учитывать ширину вейвлета и его форму, размер вейвлета влияет на его разрешающую способность, как во временной, так и в частотной области, тогда, как форма вейвлета должна быть подобна формам характерных особенностей, представленных в сигнале.

В связи со всем вышеизложенным при вейвлет анализе наших временных рядов мы будем использовать в качестве материнского вейвлета: вейвлет Морле – неортогональный, в общем случае комплексный вейвлет, с формой затухающей синусоиды (лучше видны периодические компоненты). Выбор сделан на том основании, что преимущественно мы будем иметь дело с модулированными сигналами, из которых нам необходимо изъять информацию об их гармонических составляющих и неоднородностях.

Вейвлет Морле – исторически первая функция, названная вейвлетом, наиболее часто используемый комплексный вейвлет [Lewalle, 1995, Farge, 1992]. Вейвлет Морле – это плоская волна, модулированная гауссианом, определяется, как [Добеши, 2001]:

$$\psi(t) = \frac{1}{\pi^4} \left(e^{-i\omega_0 t} - e^{-\frac{\omega_0^2}{2}} \right) e^{-\frac{t^2}{2}}, \quad (4.2)$$

где ω_0 – частота плоской волны, на практике обычно выбирают $\omega_0 \geq 5$, при таких значениях частоты плоской волны, второй член в формуле становится столь малым, что на практике им пренебрегают.

Хотя вейвлет Морле является комплексным, в большинстве приложений используется только его реальная часть, либо проводится различие между комплексным вейвлетом Морле и реальным. Так в программном обеспечении «matlab», который использовался для расчетов вейвлет спектров, вейвлет Морле определяется, как:

$$\psi(t) = \cos(\omega_0 t) e^{\frac{-t^2}{2}}, \quad (4.3)$$

где $\omega_0 = 5$ (рисунок 4.1).

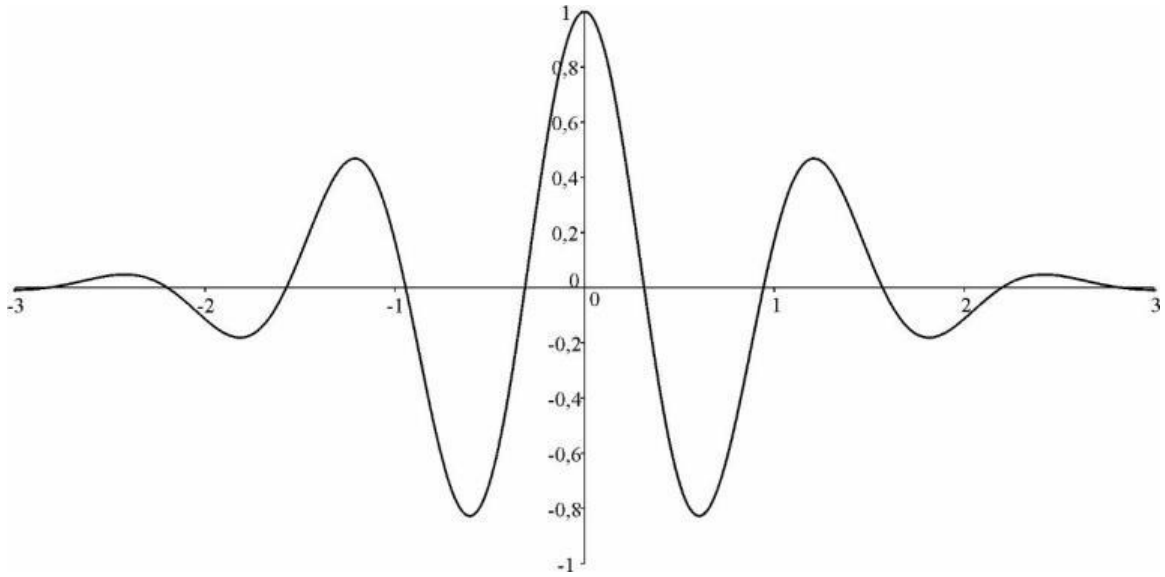


Рисунок 4.1. Вейвлет Морле, с частотой $\omega_0 = 5$

Соотношение между частотой Фурье и масштабным коэффициентом вейвлет преобразования.

Как упоминалось выше, a – это параметр масштаба, отвечающий за растяжение функции материнского вейвлета. Аналитическое выражение между эквивалентным Фурье периодом и вейвлетной шкалой, строго говоря, не может быть получено для всех вейвлетных функция [Meyers, 1993].

В общем виде связь между параметром масштаба, a и частотой Фурье ω можно выявить, найдя максимум, функции [Meyers, 1993].

$$f(a) = a |\hat{\psi}(a\omega)|^2, \quad (4.4)$$

где $\hat{\psi}$ – Фурье образ материнского вейвлета, $\omega = 2\pi\lambda_0^{-1}$, λ_0 – период Фурье

Для используемых в нашей работе вейвлетов соотношения «период Фурье – масштаб вейвлета» будет следующим [Meyers, 1993; Torrence, Compo, 1998]:

Для вейвлета Морле:

$$\lambda_0 = \frac{4\pi}{\omega_0 + \sqrt{2 + \omega_0^2}} a = ca, \quad (4.5)$$

где λ_0 – длина волны, ω_0 – частота плоской волны вейвлета Морле; a – масштаб вейвлета. Из формулы видно, что для исследователей удобно для расчетов выбирать такие значение частоты ω_0 , чтобы значения коэффициента c были как можно ближе к 1. Данное условие выполняется при $\omega_0 = 6$, в этом случае формула преобразуется к виду:

$$\lambda_0 = 1,03a, \omega_0 = 6, \quad (4.6)$$

$$\lambda_0 = 1,23a, \omega_0 = 5, (4.7)$$

Граничные условия.

Все вейвлеты имеют свой характерный размер $d_a=2\Delta_t a$, зависящий от масштабного коэффициента a и форму, где Δ_t – это радиус вейвлета, $\langle t \rangle$ – центр вейвлета определяются по формулам [Витязев, 2001]:

$$\Delta_t^2 = \frac{1}{\|\psi(t)\|^2} \int_{-\infty}^{\infty} (t - \langle t \rangle)^2 |\psi(t)|^2 dt, (4.8)$$

$$\langle t \rangle = \frac{1}{\|\psi(t)\|^2} \int_{-\infty}^{\infty} t |\psi(t)|^2 dt, (4.9)$$

Вблизи границ интервала сигнала, на котором производится НВП, величины $W(a, b)$ вычисляются с некоторой погрешностью, в связи с тем, что анализирующий вейвлет выходит за границы исследуемого интервала. Для исключения граничных эффектов, следует вычислять НВП для значений коэффициентов b , отстоящих от границ на величину $\Delta_t a$ [Витязев, 2001]

В практических же расчетах удобнее использовать определение «конус влияния». «Конус влияния», (COI в иностранной литературе) – это область вейвлет спектра в которой влиянием краевых эффектов нельзя пренебречь. «Конус влияния» [Grinsted et al., 2004; Torrence, Compo, 1998] обычно определяется, как площадь, в которой значения локального спектра энергии вейвлет преобразования, вызванные точкой разрыва на краю, падают в e^2 раз от значений локального спектра на самом разрыве. Тем самым вне конуса влияния погрешностью в определении значений спектра мощности вейвлет преобразования можно пренебречь.

Точки, за которой граничные эффекты становятся незначительными для вейвлетов «Морле» и «Мексиканская шляпа» определяются системой уравнений:

$$\{b > \sqrt{2}a, b < \frac{b_{max}}{2} \text{ } b < b_{max} - \sqrt{2}a, b \geq \frac{b_{max}}{2}, (4.10)$$

b_{max} – максимальное число членов в исследуемом ряде

Статистическая достоверность

Как и для других методов, работающих с временными рядами, результаты, полученные с помощью вейвлет анализа необходимо оценить на статистическую достоверность. С помощью метода моделирования Монте-Карло. В работе [Torrence, Compo, 1998] была проведена проверка достоверности для вейвлет спектров белого шума и AR (1) процесса (Авторегрессионная модель временных рядов), которая показала, что нормированный на дисперсию временного ряда локальный вейвлет спектр хорошо аппроксимируется хи-квадрат распределением. Для определения уровней достоверности Фурье или вейвлет спектров сначала необходимо выбрать подходящую модель фонового спектра, которая бы хорошо описывала исследуемый нами сигнал.

Многие геофизические, климатические, геохимические гидрологические и др. временные ряды могут быть смоделированы, либо как белый, либо, как красный шум [Torrence, Compo,

1998]. Однако наиболее приемлемым фоновым спектром на основе ряда эмпирических исследований, а также теоретических изысканий является «красный шум» [Mann, Lees, 1996]

Простая статистическая модель для красного шума это авторегрессионная модель первого порядка (AR1 – модель временного ряда, при которой значения временного ряда в настоящий момент линейно зависят от предыдущих значений) [Gilman et al. 1963]:

$$x_n = \alpha x_{n-1} + \beta_n, \quad (4.11)$$

где $n = 1, \dots, N$; $0 \leq \alpha < 1$ – коэффициент автокорреляции, описывающий степень автокорреляции в шуме и β – гауссовский белый шум с мат. ожиданием равным нулю и дисперсией σ^2 .

Аналитическая формула для дискретного Фурье спектра и локального спектра мощности вейвлет преобразования модели красного шума, после нормализации есть [Gilman et al., 1963]:

$$P_k = \frac{1 - \alpha^2}{1 + \alpha^2 - 2\alpha \cos(2\pi k/N)}, \quad (4.12)$$

где $\alpha = (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_2})/2$, α_1 –lag1, α_2 –lag2 автокорреляции исследуемого ряда, N- количество членов временного ряда, k–индекс частоты от 0 до N/2.

Статистическая достоверность Фурье спектра или локального спектра мощности вейвлет преобразования может быть оценена в сравнении с нулевой гипотезой, которая в конкретном случае будет определяться так: если исследуемая временная серия имеет среднее значение спектра мощности, задаваемое формулой (4.12), то «значительное» превышение локального максимума над этим фоновым спектром будет отражать внутреннюю структуру сигнала, с заданным процентом достоверности [Torrence, Compo, 1998].

Фурье спектр будет аппроксимироваться, как:

$$\frac{N|\hat{x}_k|^2}{\sigma^2} \Rightarrow \frac{1}{2} P_k \chi_2^2(p), \quad (4.13)$$

где σ^2 – дисперсия временного ряда, N – количество членов временного ряда; $\hat{x}_k$ – Дискретное Фурье Преобразование ряда; P_k – значения среднего фонового спектра; $\chi_2^2(p)$ – квантиль хи-квадрат распределения с двумя степенями свободы при требуемой доверительной вероятности p.

Локальный спектр мощности вейвлет преобразования соответственно будет аппроксимироваться как:

$$\frac{|W_n(a)|^2}{\sigma^2} \Rightarrow \frac{1}{2} P_k \chi_m^2(p), \quad (4.14)$$

$|W_n(a)|^2$ – локальный спектр мощности вейвлет преобразования; σ^2 – дисперсия временного ряда; P_k – значения среднего фонового спектра Фурье, определенного выше, частоты k, соответствующей шкале вейвлетной шкале a, для вейвлета Морле k будет выражаться, как

$$k = \frac{N(\omega_0 + \sqrt{2 + \omega_0^2})}{4\pi a}, \quad (4.15)$$

$\chi_m^2(p)$ – квантиль хи-квадрат распределения (с двумя степенями свободы для комплексных вейвлетов и с одной для реальных) при требуемой доверительной вероятности p .

4.2. Верификация алгоритма программы вейвлет и Фурье анализа

Выявление сложных осцилляций.

Для верификации алгоритма, реализующего вейвлет и Фурье анализ, были проанализированы, как синтетические временные сигналы, состоящие из совокупности сигналов различных частот и шумовой компоненты, так и реальные временные серии, например, температура воздуха возле НГУ и количество пятен на солнце.

Рассмотрим сигнал (задающийся формулой 4,16), состоящий из синусоид различных частот присутствующих на различных участках с наложенной шумовой составляющей (рис. 4.2).

$$s(t) = \{ \sin \sin (2\pi(5t)), t \in [0 - 0.5) \sin \sin (2\pi(5t)) + noise, SNR(дБ) = 1.9дБ, t \in [0.5 - 1) \sin(2\pi(5t)) + \sin(2\pi(10t)), t \in [1 - 1.5) 0, t \in [1.5 - 2) \sin(2\pi(20t)) + noise, SNR(дБ) = -12.3 дБ, t \in [2 - 2.5) \sin \sin (2\pi(10t)^2), t \in [2.5 - 3) \}, \quad (4.16)$$

На рисунке 4.2 представлен график сигнала, функция вейвлета с помощью которого проводилось вейвлет преобразование, а также Вейвлет и Фурье спектры. Желтые линии границы конуса влияния, область где граничными эффектами нельзя пренебречь. Черными линиями на вейвлет плоскости ограничены области спектра, которые являются статистически достоверными и соответствуют максимумам и минимумам периодической компоненты, присутствующих в сигнале. Однако в той части спектра, где исследуется сильно зашумленная синусоида (отношение сигнал шум -12,3 дБ, красная область) наш алгоритм помимо выявления «полезной» составляющей сигнала, которая к тому же оказалась достаточно сильно деформирована, приравнивает к особенностям сигнала также и шумовую составляющую, что необходимо учитывать при дальнейших исследованиях.

Влияние шума на картину вейвлет спектра.

Для выяснения влияния шума присутствующего в сигнале на интерпретацию данных вейлет преобразования программа была протестирована на сигнале с различным отношением сигнал шум ($SNR_{дБ}$) в децибелах.

$$SNR = 10 \log_{10} \left(\frac{P_{signal}}{P_{noise}} \right) = 10 \log_{10} \left(\frac{A_{signal}}{A_{noise}} \right)^2, \quad (4.17)$$

где P_{signal} , P_{noise} – это мощность сигнала и шума, а A_{signal} , A_{noise} – среднеквадратичное значение амплитуды сигнала и шума соответственно.

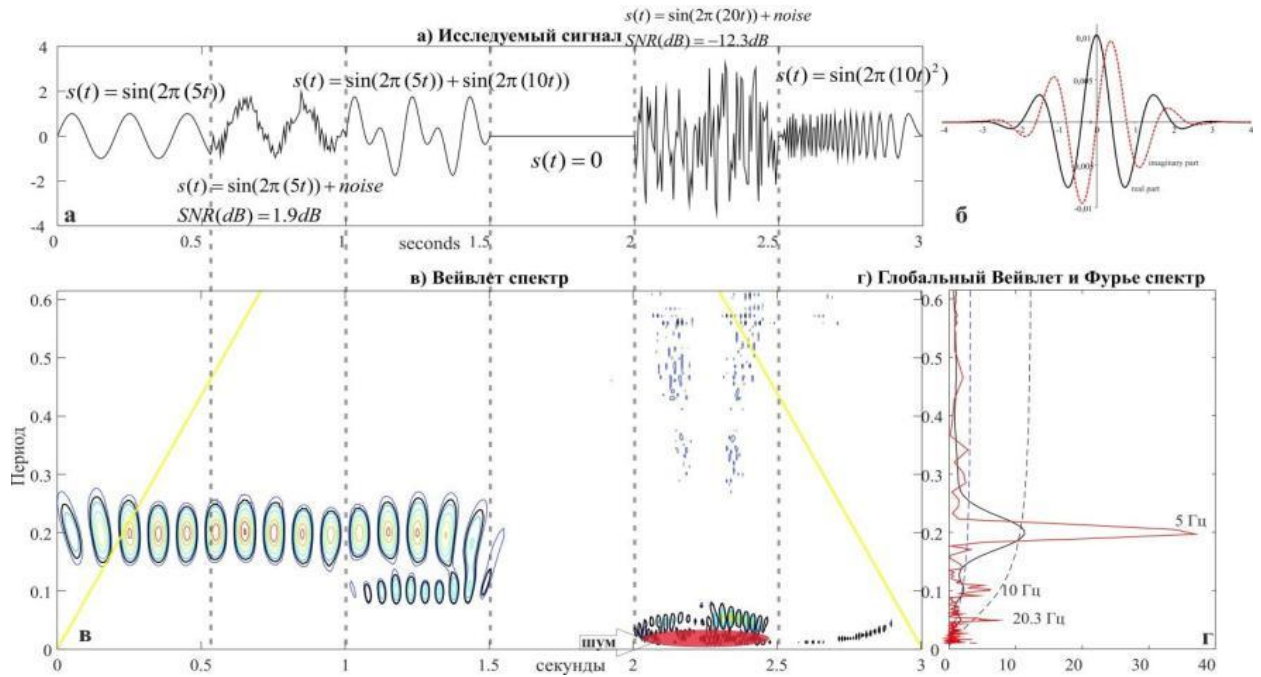


Рисунок 4.2. Вейвлет и Фурье анализ тестового сигнала. а – форма тестового сигнала, б – форма вейвлет функции с помощью которой производилось вейвлет разложение сигнала, в – вейвлет спектр, черными сплошными линиями ограничены области с 95 % доверительным интервалом, ; желтыми линиями ограничена область, где нельзя пренебречь граничными эффектами, г – Фурье спектр, нормированный на N/σ^2 (сплошная красная линия), глобальный вейвлет спектр (сплошная черная линия), голубая прерывистая линия – среднее значение спектра красного шума по формуле (4.12) в предположении, что $\text{lag-1} = 0,72$. Черная пунктирная линия – 95% доверительный интервал.

$$A_{\text{signal}} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T [s(t)]^2 dt}, \quad (4.18)$$

где T – период функции, $s(t)$ – сигнал.

Если сигнал, как в нашем случае, есть $s(t) = A \sin(2\pi f_0 t)$, то его среднеквадратичное значение амплитуды будет равно $A/\sqrt{2}$, а значение мощности $A^2/2$. В случае дискретно заданной шумовой компоненты с значениями $x_1, x_2, \dots, x_n$, среднеквадратичное значение амплитуды будет рассчитываться по формуле:

$$A_{\text{noise}} = \sqrt{\frac{1}{n} (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)}, \quad (4.19)$$

Было исследовано шесть типов сигнала (зашумленная синусоида с частотой 20 Гц); отношение сигнал-шум варьировало от 1,6 дБ до -20 дБ (рис. 4.3). При $\text{SNR} \geq 0$, т.е. при отношении амплитуд сигнал шум ≥ 1 в вейвлет и Фурье спектре не наблюдается искажений (рис. 4.3а). Вейвлет и Фурье преобразование четко выделяет основную частоту, присутствующую в исследуемом сигнале, и не замечают наличие шумовой составляющей сигнала. Однако при

значениях $\text{SNR} \leq -7,9$ дБ, т.е. уже при двукратном превышении амплитуды шума над амплитудой сигнала наблюдаются небольшие искажения в вейвлет спектре, по вейвлет спектру выделяются места, где наличие доминирующей частоты в спектре становится статистически недостоверным, возникает ложное ощущение прерывистости полезной составляющей сигнала (рисунок 4.3 б, в), в Фурье спектре наблюдается наличие шумовой составляющей в высокочастотной части спектра.

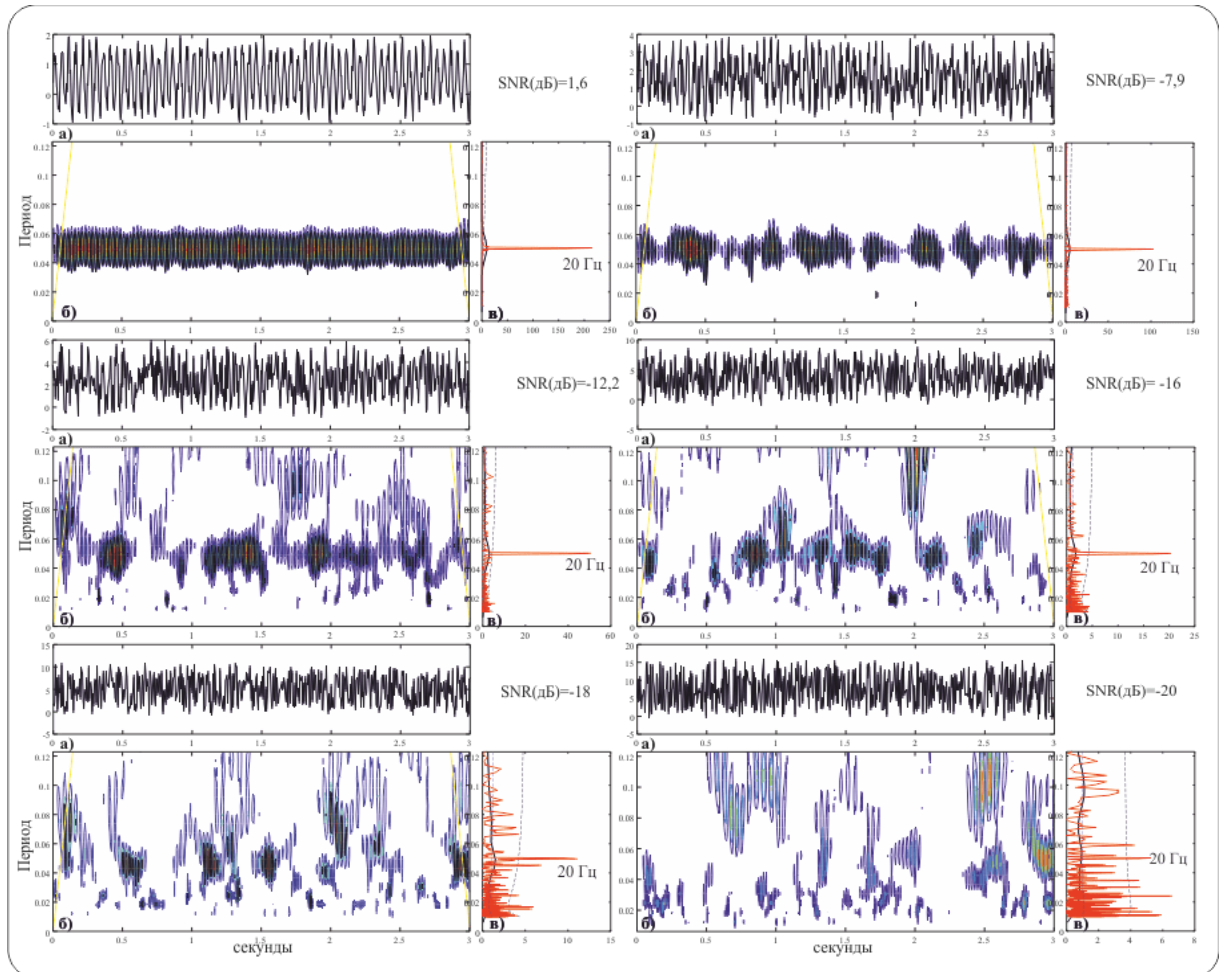


Рисунок 4.3. Искажения в вейвлет и Фурье спектрах в зависимости от зашумленности тестовой синусоиды с частотой 20Гц. Отношение сигнал шум варьировало от 1,6 дБ до -20 дБ: а-сигнал, б – вейвлет спектр; толстым черным контуром выделены области с доверительным интервалом более 95% для red-noise процесса с коэффициентом $\text{lag-1} = 0.72$. Желтая линия обозначает "конус влияния", в пределах которого краевые эффекты приобретают существенное значение, с – Фурье спектр, нормированный на N/σ^2 (сплошная красная линия), глобальный вейвлет спектр (сплошная черная линия), голубая прерывистая – 95% доверительный интервал.

Значительные же изменения в вейвлет спектре, при которых спектр становится неинформативным (статистически достоверных значений коэффициентов вейвлет разложения «реальной» составляющей сигнала становятся все меньше, появляются статистически достоверные значения на тех частотах где должны присутствовать только шумовые

составляющие) начинаются со значений $\text{SNR} = -16$ дБ т.е. при более чем шестикратном отношении амплитуд шум сигнал, при этом Фурье спектр хорошо выделяет присутствующую частоту (рисунок 4.3д), а при десятикратном превалировании шума над сигналом, становится невозможным выделить доминантную частоту как при вейвлет так и Фурье разложении (рисунок 4.3е).

При малых значениях $\text{SNR} < -16$ дБ, в вейвлет спектре возникают искажения не только в высокочастотной области или области частот непосредственно близкой к частоте, присутствующей в сигнале, но и, что особенно неприятно, в низкочастотной области (рисунок 4.4).

Исследование влияние шума на интерпретацию данных вейвлет разложения показывает, что при значительной шумовой загрязнённости сигнала необходимо осторожно говорить о прерывистости полезного сигнала на вейвлет спектре, а для определения частот присутствующих в сигнале ориентироваться не только на вейвлет спектры, но и на спектр Фурье разложения. При значениях $\text{SNR} > 0$ дБ шумы на спектрах вейвлет и Фурье разложения не выявляются.

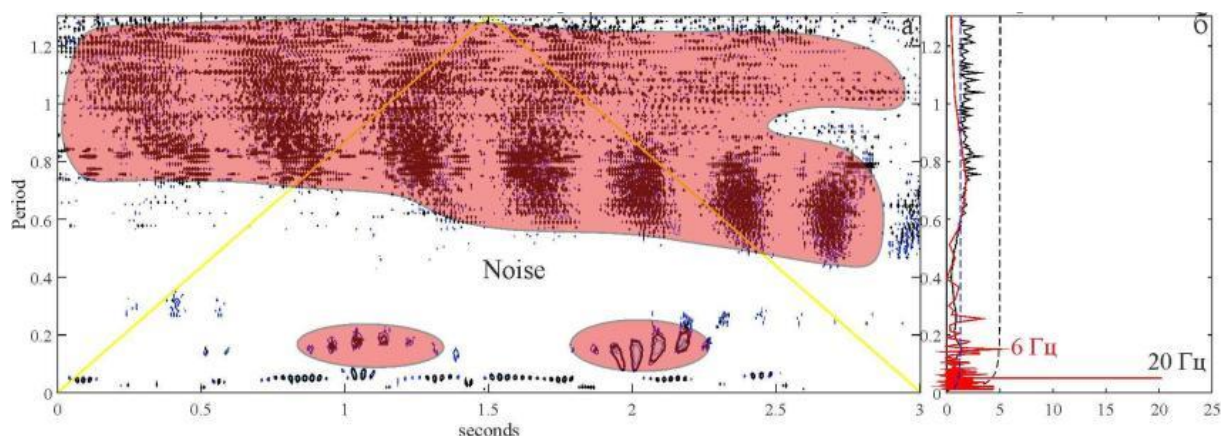


Рисунок 4.4. Вейвлет и Фурье анализ тестового сигнала. Обозначения такие же, как и на рис. 4.3. Красными областями указаны зоны искажения в вейвлет спектре в которых появляются псевдопериодические составляющие сигнала, отсутствующие в не зашумлённом исходном временном ряду.

Верификация алгоритма на реальных временных сериях.

В качестве реальных физических временных рядов были выбраны ряды изменения температуры воздуха с января 2007 по апрель 2020 года (данные предоставлены администраторами сайта weather.nsu.ru), а также данные наблюдений за солнечными пятнами с 1818 по 2016 год [Источник: WDC-SILSO, Royal Observatory of Belgium, Brussels" <http://www.sidc.be/silso/dayssnplot>]

По данным вейвлет анализа выявляются, как хорошо известные циклы, такие как: 1 год (период обращения Земли вокруг Солнца), 24 часа (период вращения Земли), 12 часов (смена дня

и ночи (рисунок 4.5); так и менее заметные, например, 80-100 дней (сезонные колебания температуры (рисунок 4.6), надо отметить, что четко этот цикл не прослеживается по всем годам, а замечен лишь в определенных. Также интерес представляет цикл продолжительностью около 7 дней, возможно являющийся отражением воздействия урбанизации на окружающую температуру воздуха [Lokoshchenko, Isaev, 2003]. Интересно, что 24-часовой цикл колебания температуры воздуха наблюдается на протяжении всего года за исключением поздней осени и зимы, что четко выделяется по вейвлет спектру.

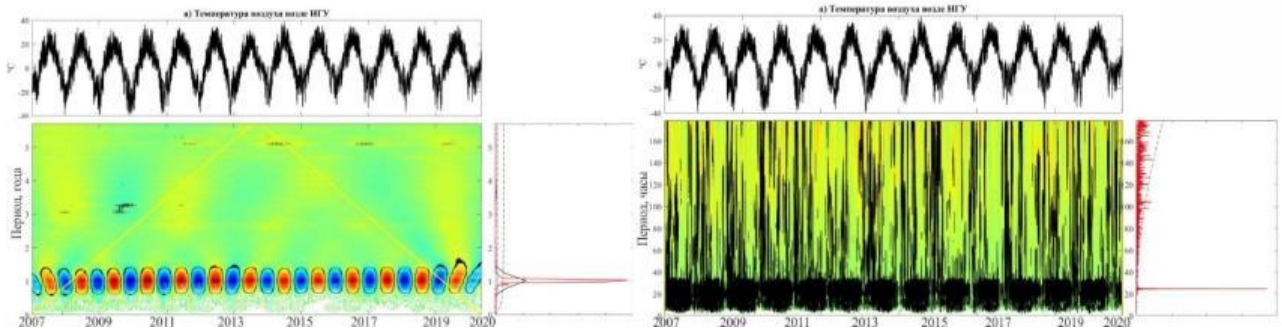


Рисунок 4.5. Вейвлет спектр временного ряда изменения температуры в Новосибирском Академгородке, НГУ (2007-2020 г.). Рисунок слева - (вейвлет спектр) отражает годовые изменения температуры, рисунок справа-(вейвлет спектр) отражает суточные колебания.

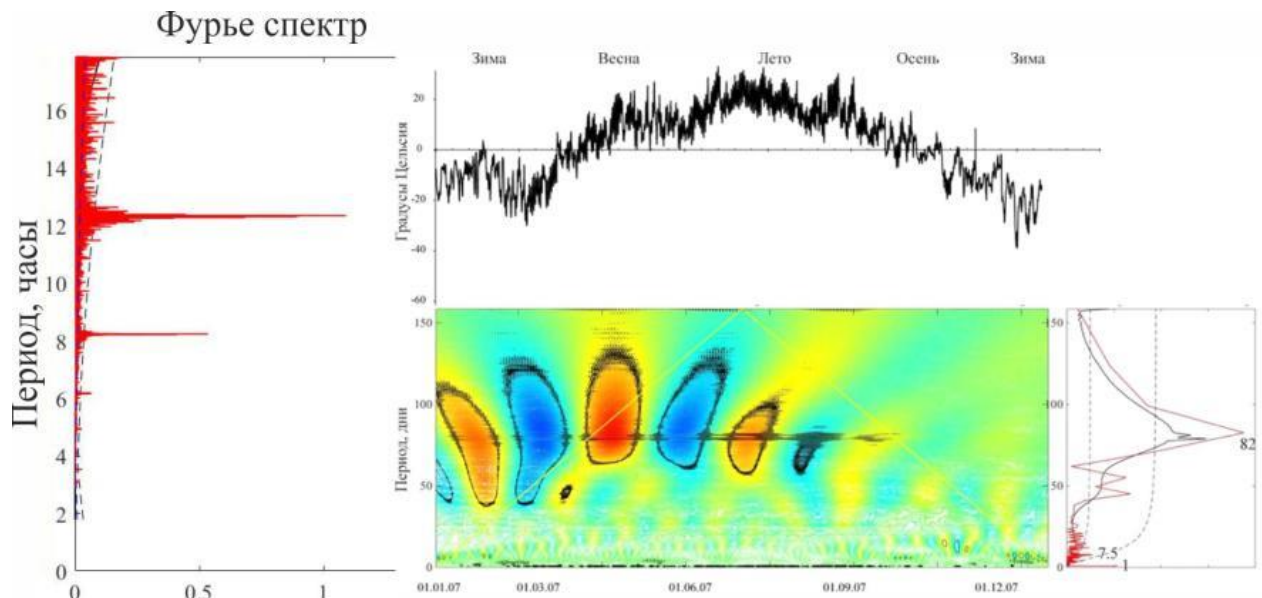


Рисунок 4.6. Вейвлет спектр временного ряда изменения температуры в Новосибирском Академгородке, НГУ за 2007г.

В качестве второго временного ряда для тестирования нашей программы мы взяли временной ряд количества пятен на Солнце. По данным вейвлет анализа, выделяются, не только основной цикл солнечной активности в 11лет, который как видно на Фурье спектре имеет сложный, трехпиковый характер, связанный с изменениями магнитной активности солнца (рисунок 4.7), 27 дней - сидерический период обращения солнца (рисунок 4.8), но другие,

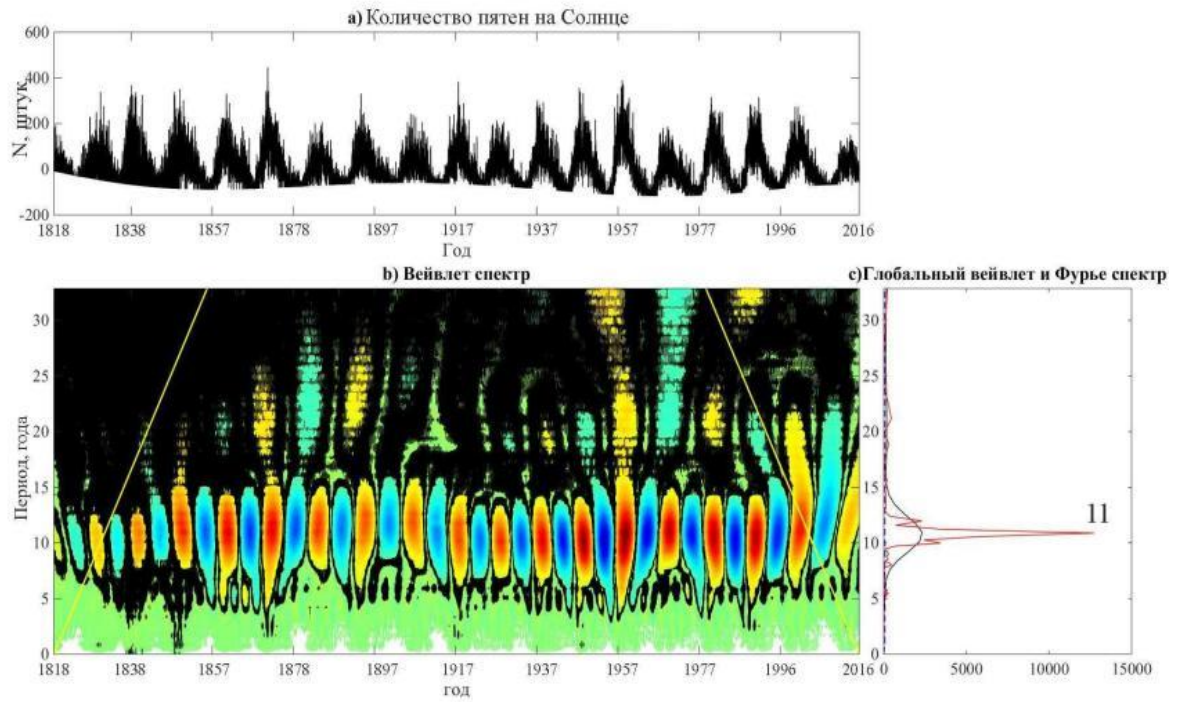


Рисунок 4.7. Вейвлет спектр временного ряда пятен на Солнце (Данные о солнечной активности взяты из <http://www.sidc.be/silso/dayssnplot>)

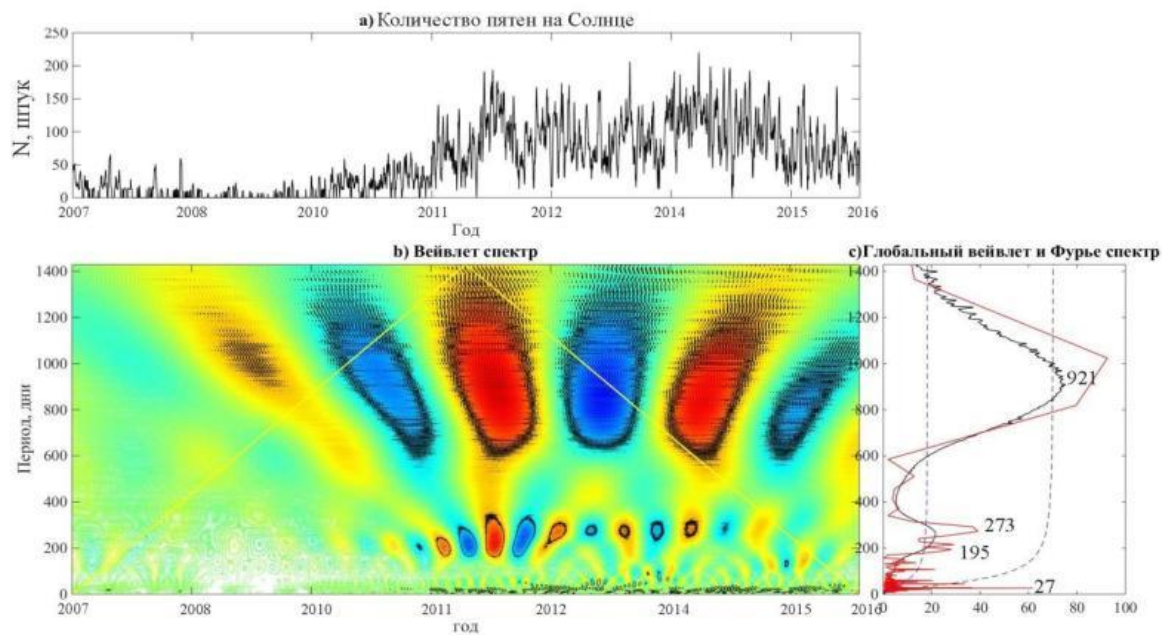


Рисунок 4.8. Вейвлет спектр временного ряда пятен на Солнце (Данные о солнечной активности взяты из <http://www.sidc.be/silso/dayssnplot>).

менее известные, периодические циклы магнитной активности Солнца порядка 100-250 дней и 930 дней [Oliver et al., 1998; Wolff, 1992].

Верификация программы, основанной на алгоритме [Torgence, Compo, 1998] для расчета вейвлет спектров показала, что алгоритм хорошо выделяет основные частоты, присутствующие в исследуемом ряду, а также выявляет их местоположение, даже при наличии значительной шумовой компоненты.

ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ

5.1. Особенности растворов термальных озёр

Современная гидротермальная деятельность в кальдере Узон представлена множественными выходами на поверхность вод, нагретых от 30 до 100 °С. Термальные проявления сосредоточены на нескольких участках различного размера. Всего можно выделить пять основных термальных полей: Южное, Западное, Северное, Оранжевое и Восточное (рисунок 5.1). Кроме того, вокруг озёр Восьмерка, Фумарольное, Центральное, а также термопроявлений у горы Белая, участка Цепочка, Тростниковый и других расположены множество термальных выходов и площадок. Почти все термальные поля, за исключением Южного и Западного, а также некоторых других термальных площадок, имеют в своих пределах сравнительно большие водоемы глубиной до 50 метров.

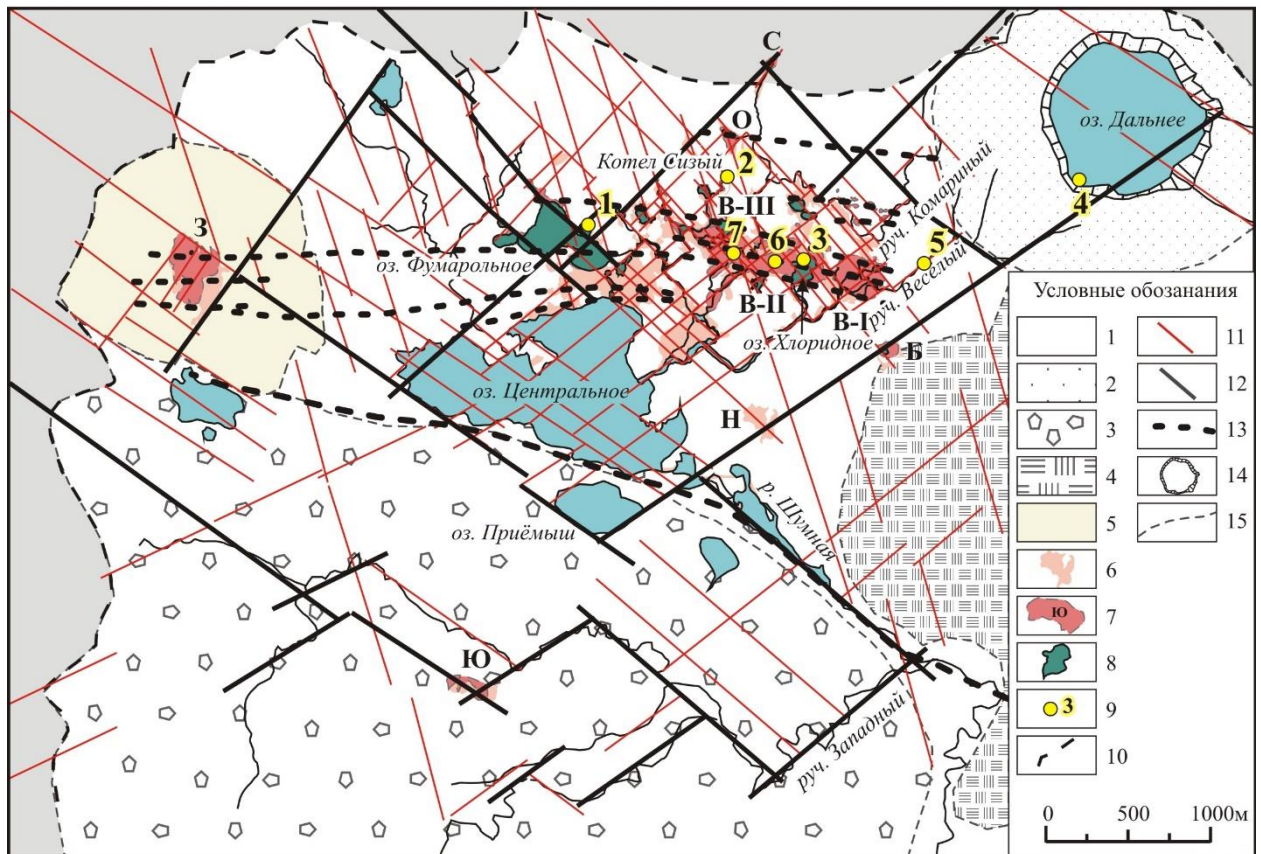


Рисунок 5.1. Схема геологического строения, разрывных нарушений и термальных полей внутри кальдеры Узон и места отбора исследуемых растворов: 1 — озерные отложения, пачки IV — второго озера и южной котловины; 2 — пемзы, шлаки маара оз. Дальнее (лавы и шлаки базальтового, андезитового, дацитового состава (Q4)); 3 — морены второй фазы верхнеплейстоценового оледенения (Q34); 4 — комплекс горы Белая (лавы дацитового,

риолитового состава (Q43-4)); 5 — купол дацитов; 6 — проталины; 7 — термальные поля: С — Северное, З — Западное, Ю — Южное, О — Оранжевое, Б — термопроявление у горы Белая; Н — нарзаны; В-I — первый участок Восточного термального поля; В-II — второй участок Восточного термального поля; В-III — третий участок Восточного термального поля; 8 — термальные озера; 9 — места отбора проб растворов: 1 — IV озерко оз. Фумарольное, 2 — Котел Сизый, 3 — оз. Хлоридное, 4 — оз. Дальнее, 5 — руч. Весёлый, 6 — скважина №1 (Р-8) на Восточном термальном поле, 7 — Нефтяная площадка; 10 — нижний край кальдерной чаши; 11 — система трещин; 12 — крупные сдвиговые нарушения; 13 — глубинные магматические структуры; 14 — маар; 15 — условные геологические границы.

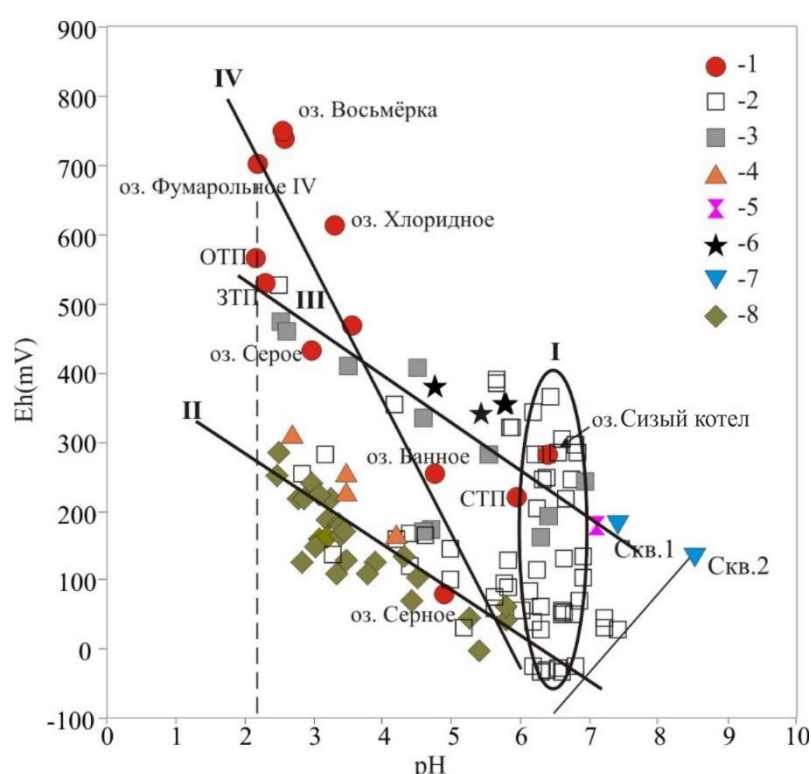


Рисунок 5.2. Eh-pH параметры растворов различных гидротермальных проявлений кальдеры Узон (2011—2013 г.): 1 — крупные водоемы и термальные котлы, 2 — водные котлы, 3 — грязевые котлы, 4 — грязевые вулканы, 5 — гейзер, 6 — сковородки, 7 — скважины, 8 — поровые растворы из закопущек Нефтяного поля, ОТП — Оранжевое термальное поле, ЗТП — Западное термальное поле, СТП — Северное термальное поле. I-IV — типы трендов.

Растворы, конденсирующиеся из парогазовых смесей скважин, гейзера и большинства источников кальдеры Узон являются наиболее щелочными (рисунок 5.2, поле I) [Добрецов др., 2015]. При этом предполагается [Ерошев-Шак, 1992], что натрий-хлоридные растворы из скважины №1 (Р-8) характеризуют наиболее глубокие растворы, поднимающиеся от магматического очага. Другие типы вод (хлоридно-сульфатные, сульфатно-хлоридные,

сульфатные, сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные, сульфатно-гидрокарбонатные и т.д.), образуются в результате сложных процессов разделения натрий-хлоридных вод и их смешения с поверхностными гидрокарбонатными водами [Набоко, 1974; Migdisov, Bychkov, 1998; Бычков, 2009].

Большинство водных источников кальдеры Узон расположенные на различных термальных полях по Eh-pH параметрам попадают в узкую область I на диаграмме между pH 6 и 7 (рисунок 5.2) [Добрецов и др., 2015]. Однако наблюдается значительное изменение значений Eh источников, варьирующих от -60 до 400 мВ. Кроме области I на диаграмме Eh-pH, также прослеживаются два параллельных тренда. Тренд II характеризуется в основном растворами, скапливающимися в нефтяных закопушках, растворами грязевых вулканов и некоторых водных котлов, а тренд III относится к крупным водоемам термальных полей, грязевым котлам и сковородкам. Четвертый тренд включает только крупные озера, сформированные на месте фреатических воронок: Банное, Серое, ОТП, Хлоридное, Фумарольное и Восьмерка. На диаграмме Eh-pH (рисунок 5.2) точки, отражающие значения данных параметров для всей группы озер, водных и грязевых котлов круто расходятся из начальной точки с $Eh = -100$, $pH = 6.0—6.5$ [Добрецов и др., 2015].

Расчётные данные показали, что наблюдаемые тренды на Eh-pH диаграмме определяются полями устойчивости форм S и Fe [Добрецов и др., 2015].

Перед тем как рассмотреть распределение элементов в донных отложениях керна, следует привести характеристику основных типов растворов кальдеры Узон. Для сравнения использовались различные типы растворов, из скважины №1 – хлоридные; поверхностные воды оз. Дальнее и ручья Весёлый (до его прохождения по термальным полям) - гидрокарбонатные; растворы из закопушек нефтяной площадки – хлоридно-сульфатные и сульфатные. Расположения мест отбора проб указано на рисунке 5.1.

Состав растворов, конденсирующихся из Скважины №1 (Р-8)

Раствор из скважины №1, расположенной недалеко на западе от оз. Хлоридное относятся к группе горячих и умеренно перегретых вод ($T = 94^{\circ}\text{C}$); классу нейтральных и слабощелочных ($pH = 7.4$); семейству соленых вод; хлоридно-сульфатно-натриевого вида ($\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$; $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$) (таблица 5). Раствор, отобранный в скважине, относится к солёным водам (3-10 г/л), т.е. имеет наиболее высокую из всех исследованных растворов минерализацию, которая по сумме растворённого вещества составляет 3.9 г/л (рисунок 5.3, таблица 5). Раствор характеризуется высокими содержаниями Si (260 мг/л), В (120 мг/л), Br (8.9 мг/л), I (0.2 мг/л), Li (12 мг/л), Cs (0.65 мг/л), Rb (0.84 мг/л), Sr (0.25 мг/л), Ge (37 мкг/л), As (7.3 мг/л), Sb (0.45 мг/л), Hg (0.12 мкг/л), Mn (0.97 мг/л) (рисунок 5.4, таблица 5). Установлены также достаточно высокие содержания Ва, Мо, W. Таким образом, растворы обогащены летучими элементами и

элементами, хорошо мигрирующими в щелочных растворах. На нормированном графике хорошо проявляется геохимическая специфика вод кальдеры Узон относительно высокими пиками As и Sb (рисунок 5.4).

В зависимости от сезона состав и физико-химические свойства раствора скважины варьируют слабо (рисунок 5.4, таблица 5). Наибольшие различия наблюдаются в содержании микроэлементов: V (0.74 мкг/л в сентябре и 0.28 мкг/л в мае), Fe (150 и 320 мкг/л), Ni (<0.027 и 0.24 мкг/л), Se (<0.16 и 1.9 мкг/л), Cd (0.036 и 0.015 мкг/л), РЗЭ (Σ 0.08 и 0.05 мкг/л), Th, U. Следует отметить, что содержания редкоземельных элементов при значительном разбавлении раствора определены близко к пределу обнаружения, в результате нормированный спектр имеет очевидные недостатки, особенно в растворе, отобранном в мае (на графике не представлен), в котором содержание лантаноидов ниже. Тем не менее, хорошо распознается обеднение LREE относительно СРЗЭ и ТРЗЭ (рисунок 5.19), выраженная отрицательная цериевая аномалия и отсутствие европиевой аномалии.

Осенью по сравнению весной наблюдаются значимо более высокие содержания сульфат-иона (139 и 27 мг/л), Si (260 и 200 мг/л), Ca (70 и 58 мг/л), Zn (23 и 13 мг/л) (рисунок 5.4, таблица 5).

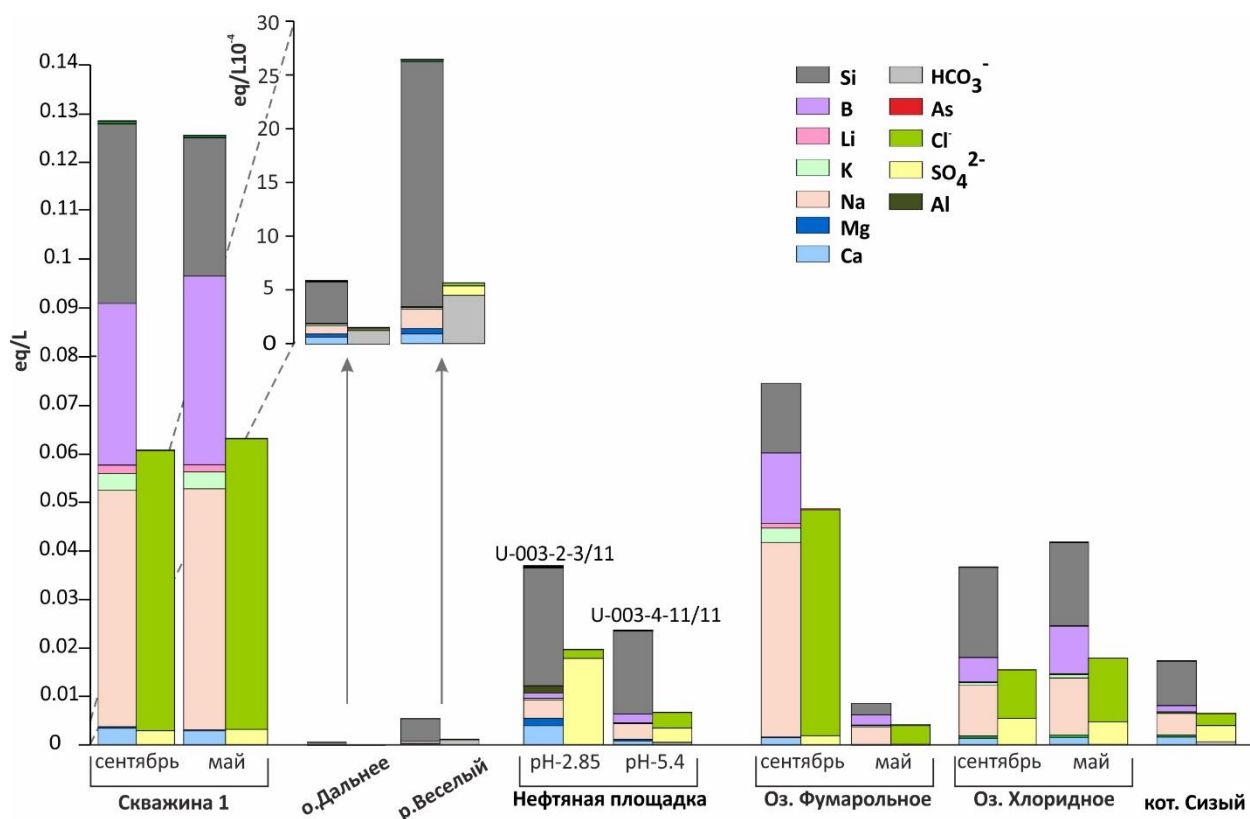


Рисунок 5.3. Основной ионный состав рассматриваемых термальных растворов кальдеры Узон.

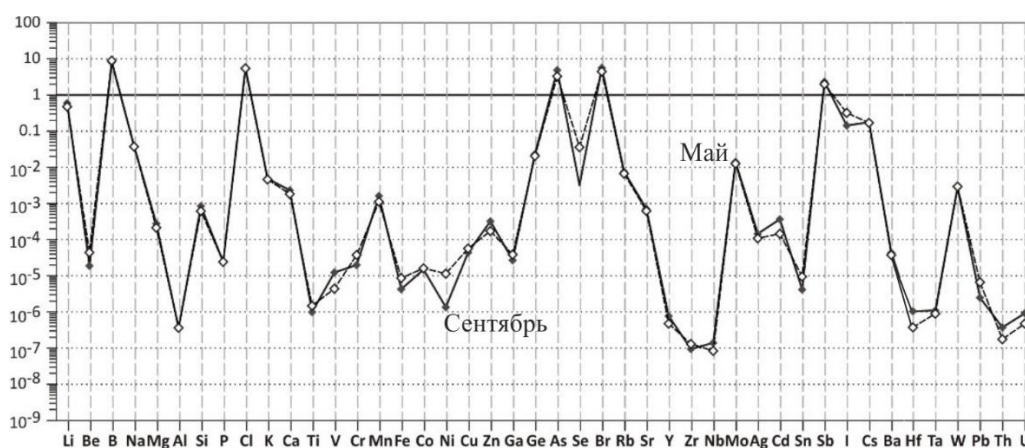


Рисунок 5.4. Состав термального раствора скважины, нормированный на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].

Оз. Дальнее, р. Весёлый

Воды озера Дальнее были опробованы в сентябре, они относятся к ультрапресным (<0.2 г/л), холодным водам, классу нейтральных и слабощелочных ($\text{pH} \approx 7$), карбонатно-натриевого вида ($\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$). Воды оз. Дальнее имеют самую низкую минерализацию, из исследованных растворов (0.016 г/л, рисунок 5.3), которая на порядок ниже, чем среднее значение, рассчитанное для рек Мира - 0.15 г/л [Gaillardet et al., 2003].

Содержания многих микроэлементов имеют близкие значения (рисунок 5.5) несмотря на то, что данные о среднем содержании посчитаны для вод с минерализацией на порядок выше. Содержания Be, B, Cr, Mn, Co, Br, Sr, Mo, PЗЭ, Hf, Ta, Th и U в среднем в реках мира выше, чем в воде оз. Дальнее, разница редко превышает 1 порядок (рисунок 5.5). Сравнение вполне уместно, учитывая, что средний pH вод рек Мира составляет 7, как и в воде оз. Дальнее. Содержание большинства микроэлементов в воде озера ниже на 2-3 и даже 4 порядка, чем в растворе, отобранном из скважины №1 (рисунок 5.5, таблица 5).

Суммарное содержание РЗЭ в воде оз. Дальнее составляет 0.057 мкг/л, что на порядок ниже, чем в среднем в воде рек Мира (0.745 мкг/л). В спектре редкоземельных элементов воды оз. Дальнее, нормированном на хондрит C1 [McDonough, Sun, 1995] отчётливо проявлена положительная европиевая аномалия (рисунок 5.19). Наблюдается небольшое обогащение ЛРЗЭ элементами относительно СРЗЭ и ТРЗЭ.

Воды ручья Веселого, отобранные до его прохождения по термальным полям, на расстоянии около 300 м от оз. Банное на восток, более минерализованы, но также относятся к ультрапресным ($M = 0.06$ г/л), холодным водам, классу нейтральных и слабощелочных, карбонатно-натриевого вида ($\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$). Содержание подавляющего большинства микроэлементов в водах ручья и оз. Дальнее близки, исключение

составляют более высокие содержания В, V, и Si, и более низкие - Ag, Cd, I, Ba, W, Pb в водах ручья. Спектр редкоземельных элементов, нормированный на хондрит C1 [McDonough, Sun, 1995] очень близок тому, что наблюдается в водах оз. Дальнее, исключение составляет отсутствие европиевой аномалии (рисунок 5.19), небольшая цериевая аномалия и менее выраженное превалирование ЛРЗЭ над СРЗЭ и ТРЗЭ. Суммарное содержание РЗЭ в воде ручья очень близко, установленному для вод озера – 0.057 мкг/л.

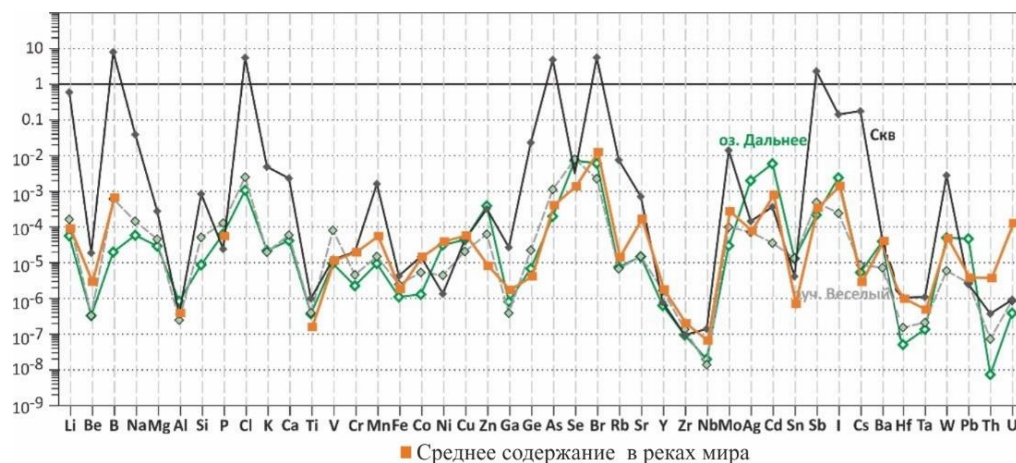


Рисунок 5.5. Содержание элементов в водах оз. Дальнее и руч. Весёлый, в сравнении с содержанием в растворе скважины №1 и средним содержанием в реках мира [Gaillardet at al., 2003], нормированные на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].

Воды нефтяной площадки

Тренду II на pH-Eh диаграмме (рисунок 5.2) соответствуют в основном поровые растворы нефтяного поля и Северного термального поля. На нефтяной площадке преобладают хлоридно-сульфатные и сульфатно-хлоридные воды, которые по одной из точек зрения формируются за счет смешения хлоридных термальных растворов, поступающих с глубины, и сульфатных растворов, формирующихся в поверхностных условиях в результате окислительного выщелачивания сульфидсодержащих отложений [Добрецов и др., 2015]. Термальные растворы, отобранные из закопшек нефтяного поля хотя и находятся в непосредственной близости друг от друга значительно отличаются по температуре, pH, Eh и общей минерализации (рисунок 5.6, 5.8). В данной работе для рассмотрения выбраны растворы максимально отличаются друг от друга физико-химическими параметрами. Это растворы точек U-003-4-11 и U-003-2-3 (рисунок 5.6, таблица 5).

Согласно классификации, А. И. Перельмана, раствор, собирающийся в закопшке U-003-4-11, относится к группе холодных и слаботермальных вод ($T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$); классу

Таблица 5. Физико-химические параметры, макрокомпонентный и микрокомпонентный состав исследованных растворов кальдеры Узон.

		Растворы скважины		о.Дальнее р.Веселый		Нефтяная площадка		о.Фумарольное		о.Хлоридное		к.Сизый
Шифр пробы		Udrill-001	Udrill-001	U Dal'nee	U-0-1/12m	U003-4-11	U003-2-3	UF-002	UF-002	U-19	U-19	U-105/12s
Дата отбора		05.11	09.12	09.12	05.12	09.11	09.11	05.12	09.11	05.12	09.11	09.12
pH Eh T	Ед.изм											
		7,26	7,42	7	6,87	5,44	2,85	5,66	4,19	3,1	3,31	6,38
	mV	234	184	320	359	143	124	382	353	537	612	280
	°C	95	92		1	28	67	20	57	24	24	69
Ca	mg/L	58	70	1,26	1,8	15	79	4	31	28	26	33
Mg	mg/L	3	3,7	0,39	0,61	3,8	19	0,43	0,5	6	6,1	5,2
Na	mg/L	1140	1120	1,71	4,2	74	87	82	923	271	239	102
K	mg/L	136	136	0,61	0,56	4,9	10	12	118	25	21	12,6
HCO ₃	mg/L	5,94	4,83	7,8	27,4	87,28	192,1	11,28	< 0,07	86,57	22,81	43,1
SO ₄ ²⁻	mg/L	27	139	0,7	4,194	93,6	851,4	13,48	98,86	203,7	191,9	158,8
Cl ⁻	mg/L	2120	2048	0,4	0,93	112,9	64,1	137,4	1880	467	354,5	86
H ₂ S	mg/L	0,1	< п,о,	< п,о,	0,1	< п,о,	< п,о,	0,2	0	0,91	< п,о,	0,5
M	g/L	3,9	3,9	0,016	0,06	0,5	1,5	0,3	3,2	1,1	1,2	0,5
Li	µg/L	10000	12000	1,13	3,3	170	560	600	6800	1800	1300	38
Be	µg/L	0,14	0,06	0,001	<0,001	0,004	5,7	0,016	0,109	0,27	0,29	0,054
B	µg/L	140000	120000	<0,3	9,2	6600	3600	7800	52000	35000	18000	4600
Al	µg/L	31	29	68	20	10	14000	120	118	1100	550	65
Si	µg/L	200000	260000	2700	16000	120000	170000	16000	101000	120000	130000	64000
P	µg/L	18	17	45	91	67	170	45	65	130	130	220
Sc	µg/L	< п,о,	< п,о,	0,32	< п,о,	< п,о,	< п,о,	< п,о,	11,8	< п,о,	< п,о,	7,7
Ti	µg/L	4,7	3	1,13	1,2	1,6	11	0,8	1,5	9,1	2,7	2,8
V	µg/L	0,28	0,74	0,57	4,9	0,86	110	0,85	1,85	6,9	3,1	0,36
Cr	µg/L	1,4	0,7	0,08	0,16	0,41	1,4	0,69	0,78	0,95	<0,014	0,24
Mn	µg/L	710	970	5,7	9,1	250	4800	29	65	480	560	640
Fe	µg/L	320	150	39	86	1500	5400	300	136	960	660	330
Co	µg/L	0,17	0,15	0,013	0,054	0,17	0,5	0,15	0,178	0,23	0,091	0,072
Ni	µg/L	0,24	<0,027	0,63	0,089	0,22	0,48	0,34	0,37	0,6	0,14	0,48

		Растворы скважины		о.Дальнее	р.Веселый	Нефтяная площадка		о.Фумарольное		о.Хлоридное		к.Сизый
Шифр пробы		Udrill-001	Udrill-001	U Dal'nee	U-0-1/12m	U003-4-11	U003-2-3	UF-002	UF-002	U-19	U-19	U-105/12s
Дата отбора		05.11	09.12	09.12	05.12	09.11	09.11	05.12	09.11	05.12	09.11	09.12
Cu	µg/L	1,5	1,1	1,11	0,52	0,25	0,7	0,61	0,81	0,96	0,99	0,44
Zn	µg/L	13	23	28	4,5	4	41	11	4,5	17	11	5,6
Ga	µg/L	0,69	0,46	0,014	0,0066	0,023	0,55	0,063	0,17	0,058	0,029	0,084
Ge	µg/L	35	37	0,011	0,036	3,7	1,5	2,9	27	10	9,1	2,6
As	µg/L	5200	7300	0,3	1,7	730	16	410	3500	220	230	4
Se	µg/L	1,9	<0,16	0,36	0,4	0,31	1,4	0,82	0,9	1,9	0,16	0,3
Br	µg/L	7500	8900	9,8	3,6	470	250	530	6100	1500	1400	330
Rb	µg/L	790	840	0,85	0,76	16	45	58	680	130	110	23
Sr	µg/L	230	250	5,2	5,3	63	300	51	640	130	110	134
Y	µg/L	0,01	0,02	0,014	0,037	0,024	65	0,094	0,27	2,7	1,9	0,031
Zr	µg/L	0,03	0,02	0,018	0,026	0,047	0,31	0,027	0,023	0,028	0,022	0,032
Nb	µg/L	0,0022	0,0035	5,00E-04	3,50E-04	0,0013	0,0005	0,0015	0,0016	7,50E-04	5,60E-04	6,00E-04
Mo	µg/L	20	21	0,045	0,15	0,041	0,017	0,86	6,3	0,046	0,018	0,014
Ag	µg/L	0,0057	0,0073	<0,1	0,0036	0,019	0,0013	<0,0021	<0,1	<0,009	0,0053	<0,1
Cd	µg/L	0,015	0,036	0,58	0,0035	0,01	0,022	0,022	0,019	0,013	0,009	0,048
Sn	µg/L	0,055	0,023	0,073	0,074	0,042	0,032	0,06	0,042	0,043	0,026	0,15
Sb	µg/L	420	460	0,044	0,099	0,0053	0,024	54	240	4,9	0,33	0,14
Te	µg/L	0,029	0,11	0,005	<0,008	0,01	0,01	0,009	0,028	0,009	0,02	0,013
I	µg/L	470	200	3,4	0,34	51	34	49	183	170	150	32
Cs	µg/L	660	650	0,02	0,032	4,2	19	41	480	120	84	2
Ba	µg/L	22	24	22	4	89	53	13	110	92	80	55
La	µg/L	0,013	0,018	0,013	0,01	0,013	0,0087	0,021	0,086	0,18	0,049	0,01
Ce	µg/L	0,0063	0,0062	0,016	0,0099	0,0098	7,6	0,059	0,19	0,51	0,13	0,018
Pr	µg/L	0,0011	0,0022	0,0023	0,0029	0,0013	1,8	0,011	0,03	0,081	0,027	0,0026
Nd	µg/L	0,0084	0,0087	0,01	0,013	0,0069	13	0,05	0,12	0,45	0,18	0,012
Sm	µg/L	0,0063	0,013	0,0029	0,0036	0,0027	5,6	0,016	0,038	0,19	0,091	0,004
Eu	µg/L	0,0011	0,0021	0,003	0,0011	0,0046	2,1	0,0056	0,013	0,067	0,036	0,0045
Gd	µg/L	0,0022	0,0082	0,0034	0,0042	0,0031	8,9	0,02	0,041	0,27	0,2	0,005

		Растворы скважины		о.Дальнее	р.Веселый	Нефтяная площадка		о.Фумарольное		о.Хлоридное		к.Сизый
Шифр пробы		Udrill-001	Udrill-001	U Dal'nee	U-0-1/12m	U003-4-11	U003-2-3	UF-002	UF-002	U-19	U-19	U-105/12s
Дата отбора		05.11	09.12	09.12	05.12	09.11	09.11	05.12	09.11	05.12	09.11	09.12
Tb	µg/L	0,0012	0,0016	5,00E-04	6,10E-04	0,0005	1,8	0,004	0,0078	0,061	0,041	0,0014
Dy	µg/L	0,0023	0,0049	0,0017	0,0043	0,0028	13	0,016	0,041	0,41	0,3	0,0045
Ho	µg/L	0,0012	0,0026	7,00E-04	0,0011	0,0008	2,8	0,0038	0,011	0,091	0,067	0,001
Er	µg/L	0,0023	0,0074	0,0015	0,0035	0,0022	8,5	0,012	0,023	0,27	0,2	0,003
Tm	µg/L	0,0007	0,0013	3,10E-04	6,10E-04	0,0006	1,2	0,003	0,0032	0,039	0,028	7,00E-04
Yb	µg/L	0,003	0,0044	0,0015	0,0038	0,0032	8,4	0,013	0,018	0,23	0,18	0,0027
Lu	µg/L	0,0007	0,0015	5,00E-04	4,50E-04	0,0006	1,2	0,0029	0,0035	0,038	0,029	8,00E-04
Hf	µg/L	0,0023	0,0061	3,00E-04	9,00E-04	0,0026	0,051	0,0023	0,0032	0,0017	0,0022	0,001
Ta	µg/L	0,0021	0,0024	3,00E-04	4,70E-04	0,0003	0,011	9,10E-04	8,00E-04	0,0015	0,0039	6,00E-04
W	µg/L	6,2	5,6	0,101	0,012	0,011	0,046	1,4	7,5	0,022	0,0066	0,33
Hg	µg/L	0,045	< п,о,	0,011	0,004	< п,о,	< п,о,	0,016	0,076	0,012	< п,о,	0,061
Tl	µg/L	0,0035	0,006	0,0024	0,0021	0,0004	0,0013	0,21	0,37	0,0036	0,0017	5,00E-04
Pb	µg/L	0,14	0,05	0,94	0,055	0,14	0,2	0,15	0,23	0,38	0,12	0,2
Bi	µg/L	0,0013	0,0049	0,009	0,0019	<0,00087	<0,00086	0,0033	0,0012	0,0026	0,0014	0,0024
Th	µg/L	0,002	0,004	8,00E-05	7,90E-04	0,0012	0,016	0,002	0,0018	0,0022	0,0011	0,0015
U	µg/L	0,0014	0,0026	0,0011	0,0025	0,0022	0,28	0,0043	0,0041	0,0064	0,0038	0,0016

Примечанием – минерализация, рассчитана по сумме растворённых элементов и анионов, <п.о. – ниже предела обнаружения.

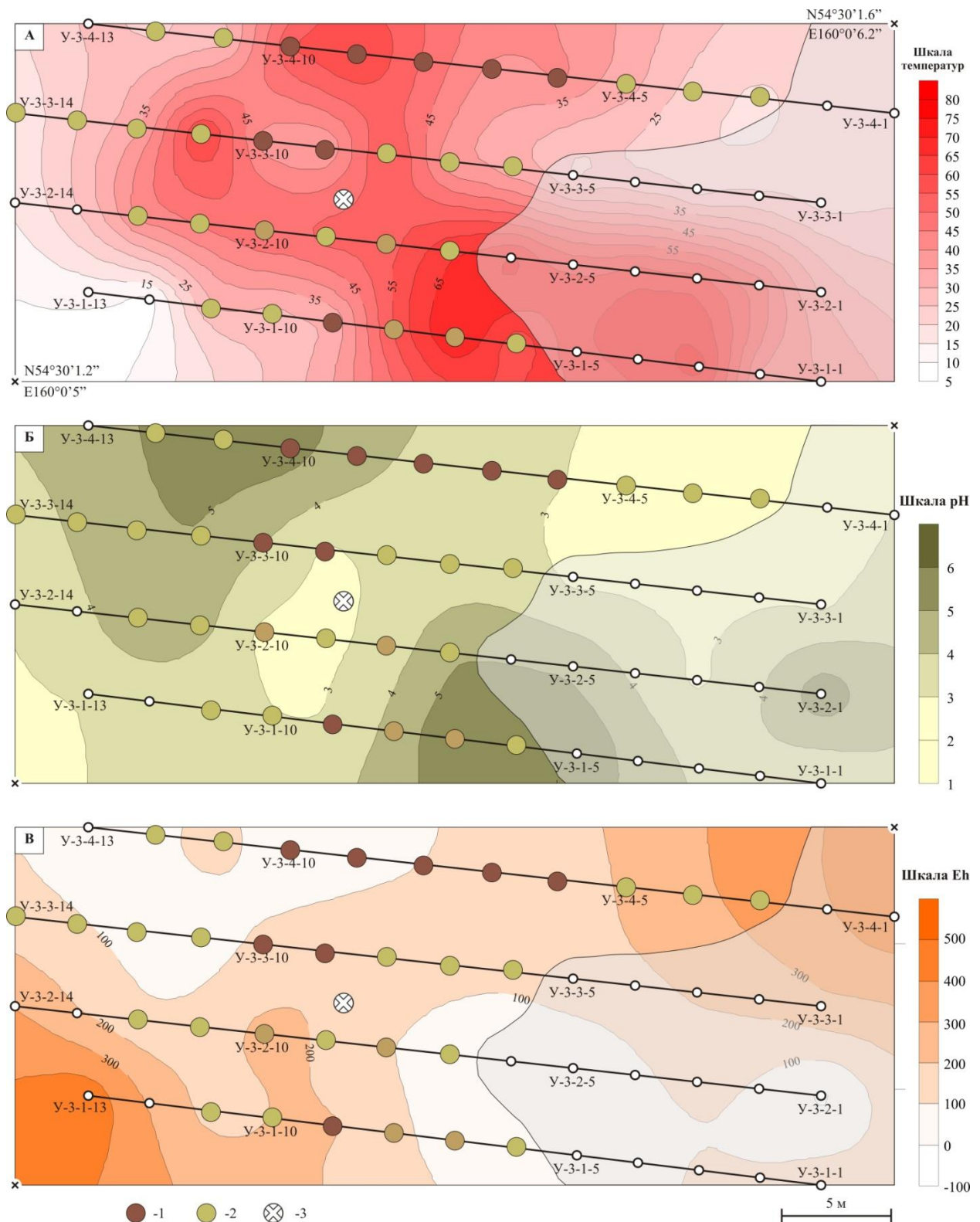


Рисунок 5.6. Распределение температуры, pH и Eh поровых растворов по площади Нефтяной площадки [Добрецов и др., 2015]: 1 — закопушки, в которых на поверхности воды появляется тонкая пленка нефти, 2 — закопушки, в которых на поверхности воды появляются капли нефти, 3 — естественный водный котел.

слабокислых вод ($\text{pH} = 5,44$); семейству пресных вод (минерализация 0.5 г/л); сульфатно-хлоридно-натриевого виду ($\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} \gg \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$) (таблица 5.). Минерализация вод растворов Нефтяного поля намного ниже, чем у растворов из скважины №1, но выше, чем у поверхностных вод, рассмотренных на примере оз. Дальнее и ручья Весёлый. Общий характер распределения, судя по рисунку нормированного графика, ближе к наблюдаемому в растворе скважины №1 (таблица 5, рисунок 5.7). Отличия состоят в существенно более низких содержаниях Mo, Sb, W. Содержания сурьмы на 4 порядка ниже. Подобные закономерности были установлены и для раствора источника Термофильный [Добрецов и др., 2015]. Сурьма, по минералогическим данным и термодинамическим расчетам, отлагается первой из парогазовой смеси, формируя антимонитовый горизонт [Migdisov, Bychkov, 1998; Бычков, 2009], что вероятнее всего, элемент также малоподвижен в кислых и нейтральных растворах. Оба эти фактора приводят к тому, что содержание сурьмы в растворе очень отличается от содержания в растворах скважины №1.

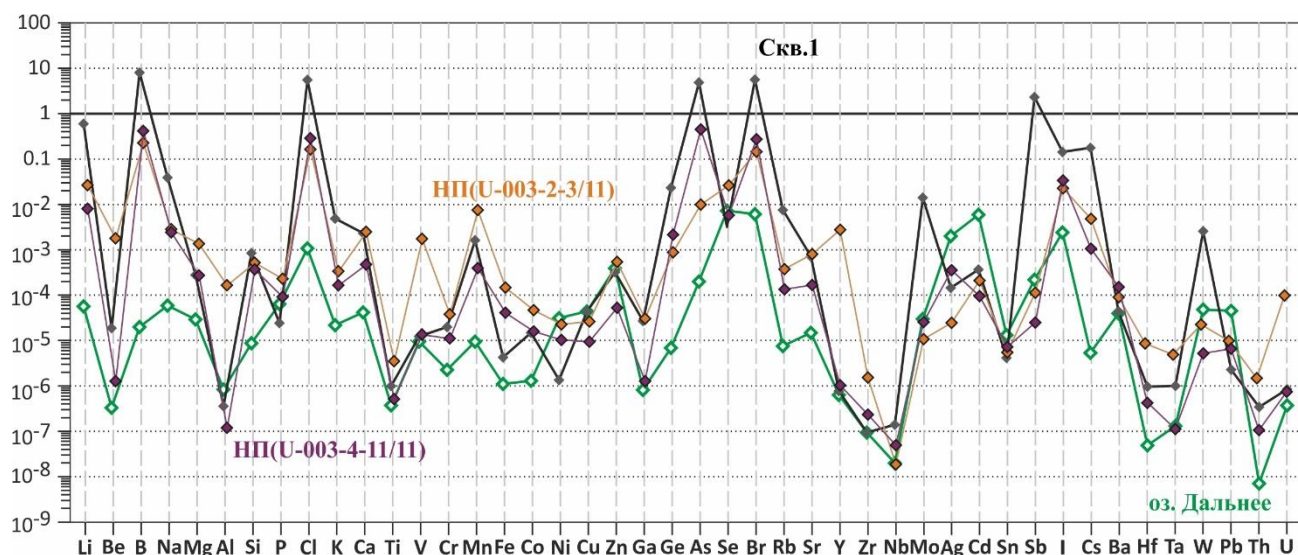


Рисунок 5.7. Сравнение составов термальных растворов нефтяной площадки (НП), отобранных в закопашках U-003-4-11 и U-003-2-3 (схема приведена в работе [Добрецов и др., 2015]) с составом раствора скважины №1 и оз. Дальнее. Составы нормированы на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].

Для вод нефтяной площадки точки НП U-003-4-11 распределение РЗЭ практически точно повторяет распределение (наблюдается положительная европиевая аномалия), установленное в растворе оз. Дальнее (рисунок 5.19), суммы РЗЭ также близки - 0.048 мкг/л и 0.057 мкг/л.

Растворы из закопашки U-003-2-3 наиболее кислые, согласно классификации [Перельман, 1989], относятся к группе горячих и умеренно перегретых вод ($T = 67^\circ\text{C}$); классу

кислых вод ($\text{pH} = 2,85$); семейству соленоватых вод сульфатно-натриевого вида ($\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Cl}^-; \text{Na}^+ \gg \text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+} \gg \text{K}^+$) (таблица 5, рисунок 5.3).

Имея низкий pH , раствор закопушки U-003-2-3 отличается высокими содержаниями элементов, хорошо мигрирующими в кислых сульфатных растворах – Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Y, Zr, РЗЭ, Hf, Ta, Th, U (рисунок 5.8). Сумма РЗЭ элементов в растворе составляет 77.4 мкг/л, что на 3 порядка выше, чем во всех растворах, рассмотренных ранее. Наблюдается обеднение ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ (рисунок 5.19). Растворы нефтяной площадки разбиваются на два типа: 1 - с невысокими содержаниями, с положительной европиевой аномалией и повышенными содержаниями РЗЭ с типом нормированного спектра подобным раствору из закопушки U-003-2-3. Распределение РЗЭ напрямую связано с pH раствора.

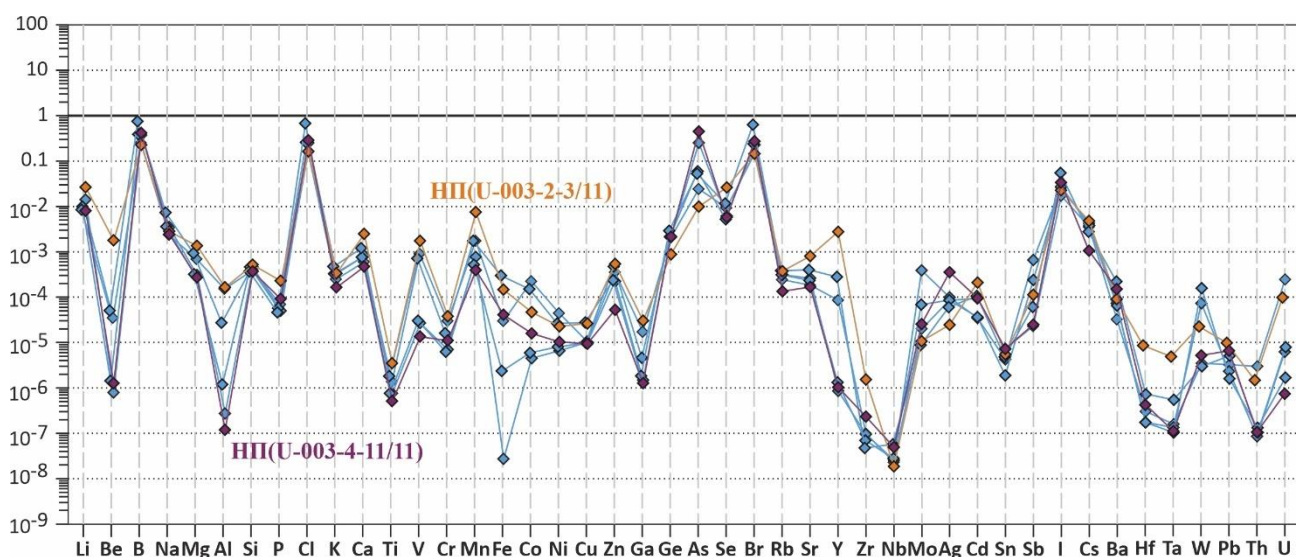


Рисунок 5.8. Сравнение составов термальных растворов нефтяной площадки (НП), отобранных в закопушках U-003-2-3 и U003-4-11 (схема приведена в работе [Добрецов и др., 2015]) и некоторых других растворов той же нефтяной площадки. Составы нормированы на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].

Растворы оз. Фумарольное, оз. Хлоридное, котла Сизый.

На рисунке 5.9 изображены места отбора проб донных отложений и термальных растворов озер Фумарольное, Хлоридное и котла Сизый. На Eh-pH диаграмме, представленной на рисунке 5.2 растворы озер Фумарольное и Хлоридное попадают на тренд IV, а котла Сизый – на пересечение тренда III и обрести I (рисунок 5.2). Однако, растворы оз. Фумарольное и источников вокруг него намного разнообразнее. Кислые и окисленные растворы были установлены на мелководье в районе перешейка между I озерком и основной акваторией озера.

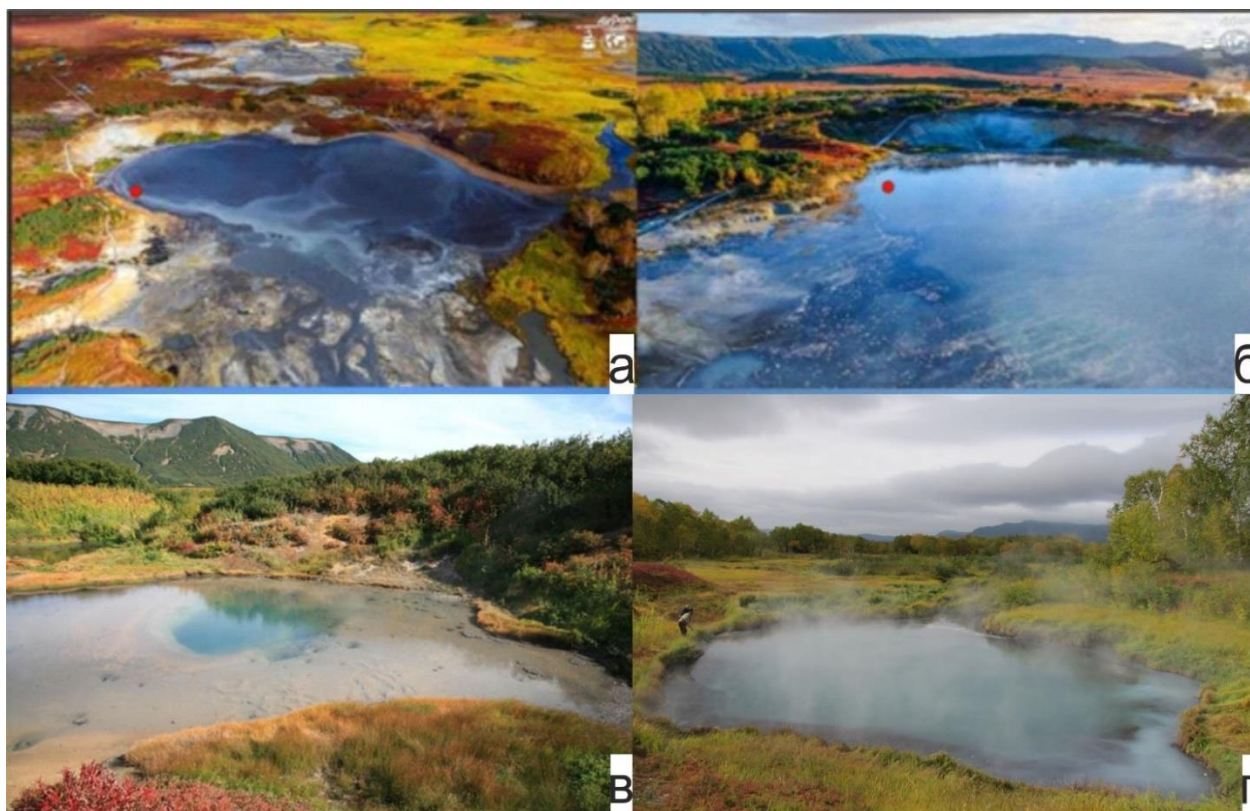


Рисунок 5.9. Место отбора проб донных отложений и термальных растворов в исследуемых озерах: а, б- озеро Хлоридное, в - озеро Фумарольное, г - котел Сизый.

Значительное количество окисляющегося сульфидного вещества на перешейке обеспечивают такие Eh-pH параметры растворам. В ходе реализации работы изучались растворы IV озера (рисунок 5.9). По параметрам растворы IV озера ближе тренду III (рисунок 5.2). По классификации А.И. Перельмана, растворы озера Фумарольное (IV озеро) в сентябре 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 ($\text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$) (таблица 5). Характеризуются растворы высокими содержаниями Si (101000 мкг/л), Na (923 мг/л), K (118 мг/л) В (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 раствора IV озера оз. Фумарольное (3.2 г/л) незначительно ниже той, что получена для раствора из скважины №1 (рисунок 5.3). Характер распределения элементов в растворе в сентябре также очень близок, наблюдаемому в растворе скважины №1 – нормированные графики имеют сходный рисунок (рисунок 5.10). Более высокие содержания V, Co, Ni, Y, РЗЭ объясняются более низким pH раствора IV озера оз. Фумарольное. В мае месяце минерализация раствора на порядок ниже (0.3 г/л), чем в сентябре (рисунок 5.3, таблица 5). 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 (Cl^-

>>> SO_4^{2-} ; $\text{Na}^+ >> \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$). Невзирая на значительное разбавление в весенний период снеготалыми водами, общие геохимические характеристики раствора в мае остаются близки тем, что установлены в сентябре (рисунок 5.10).

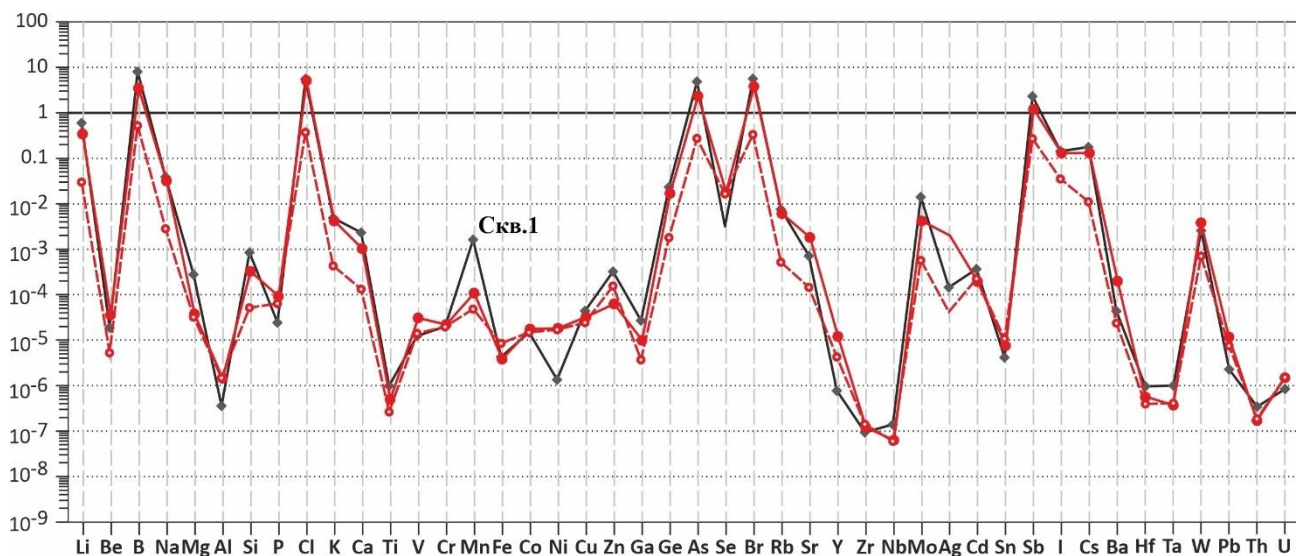


Рисунок 5.10. Состав термальных растворов оз. Фумарольное в сентябре и мае в сравнении с составом раствора из скважины №1-черные квадраты. Закрашенные кружки – состав растворов о. Фумарольное, отобранных в сентябре, полые - состав растворов о. Фумарольное, отобранных в мае. Составы нормированы на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].

Содержание редкоземельных элементов в растворах озера Фумарольное в сентябре в сумме составляет 0,63 мкг/л, а в мае снижается до 0,24 мкг/л. Как и во многих растворах кальдеры Узон спектр редкоземельных элементов, нормированный на хондрит C1 [McDonough, Sun, 1995] показывает легкое обогащение ЛРЗЭ, относительно СРЗЭ и ТРЗЭ (рисунок 5.19). Среди общих закономерностей распределения REE следует особо отметить обогащение РЗЭ вод оз. Фумарольное. По общим закономерностям распределения элементов можно отметить большое сходство с растворами, отобранными из скважины №1 с небольшим их смешением с поверхностными окисленными водами сульфатного типа, что отражается в более низком pH раствора и обогащении РЗЭ элементами.

Растворы озера Хлоридное по классификации А. И. Перельмана, относятся к группе холодных слаботермальных вод ($T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$); типу сероводородных (сульфидных) ($\text{H}_2\text{S} = 0,91\text{ мг/л}$); классу слабокислых ($\text{pH} = 3,1$); семейству солоноватых вод (минерализация 1.2 г/л); сульфатно-хлоридно-натриевого вида ($\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+ >> \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$) (рисунок 5.3). Растворы, характеризуются высокими содержаниями Si (120000 мкг/л), B (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) (таблица 5, рисунок 5.11).

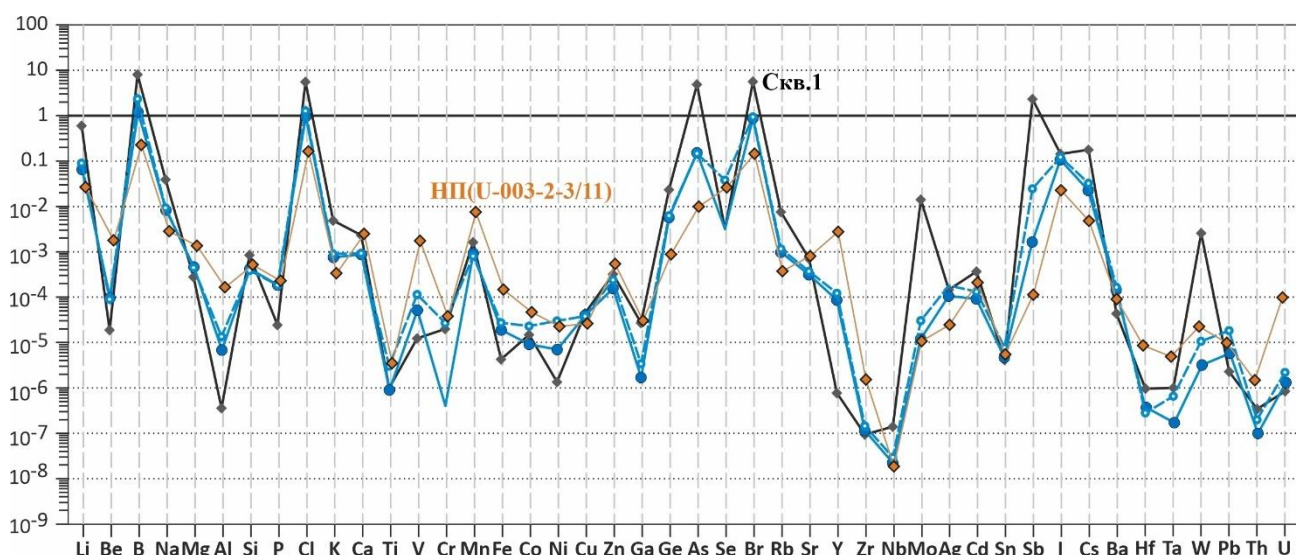


Рисунок 5.11. Состав термальных растворов оз. Хлоридное в сентябре и мае в сравнении с составом раствора из скважины №1 и закопушки U-003-3-3 Нефтяной площадки. Закрашенные кружки – растворы озера Хлоридное, отобранные в сентябре, полые – отобранные в мае. Составы нормированы на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].

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. Если в водах IV озера оз. Фумарольное по геохимическим характеристикам доля окисленных сульфатных вод в составе раствора была незначительной, то растворы оз. Хлоридное обогащены данными компонентами значительно, судя по геохимическим характеристикам.

Основные параметры водных растворов озера Хлоридное очень близки в сентябре и мае. Наиболее сильно изменяются концентрации Cr, Co, Ni, Se более чем в 10 раз превышает их концентрацию в растворе осенью. Изменение общей минерализации, в течении года незначительно, весной – 1.2 г/л, осенью – 1.1 г/л.

Оз. Хлоридное располагается фактически в месте формирования рудного тела кальдеры Узон, окисление данного вещества и приводит к обогащению вод озера сульфатными кислыми растворами, обеспечивая обогащение некоторыми элементами, причём, судя по результатам доля этих растворов в весенний период выше. Суммарное содержание РЗЭ в растворах озера Хлоридное составляет 2,8 мкг/л в мае и 1,56 мкг/л в сентябре. Нормированные спектры РЗЭ подобны спектрам кислых растворов Нефтяной площадки точки НП-U-3-2-3/11 (рисунок 5.19).

Растворы котла Сизый согласно классификации А. И. Перельмана, относятся к группе горячих и умеренно перегретых вод ($T = 69\text{ }^{\circ}\text{C}$); типу сероводородных (сульфидных) вод ($\text{H}_2\text{S} = 5,8\text{ мг/л}$); классу слабокислых вод ($\text{pH} = 6,4$ попадает в диапазон 3–6,5); семейству вод с

относительно повышенной минерализацией; сульфатно-натриевому виду ($\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$; $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$), но доля Cl^- и Ca^{2+} в растворе достаточно высокая (рисунок 5.3, таблица 5).

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 редкоземельных элементов имеют ярко выраженный Eu-максимум, с незначительным преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми (рисунок 5.19.) Подобный спектр характерен и для некоторых растворов Нефтяной площадки.

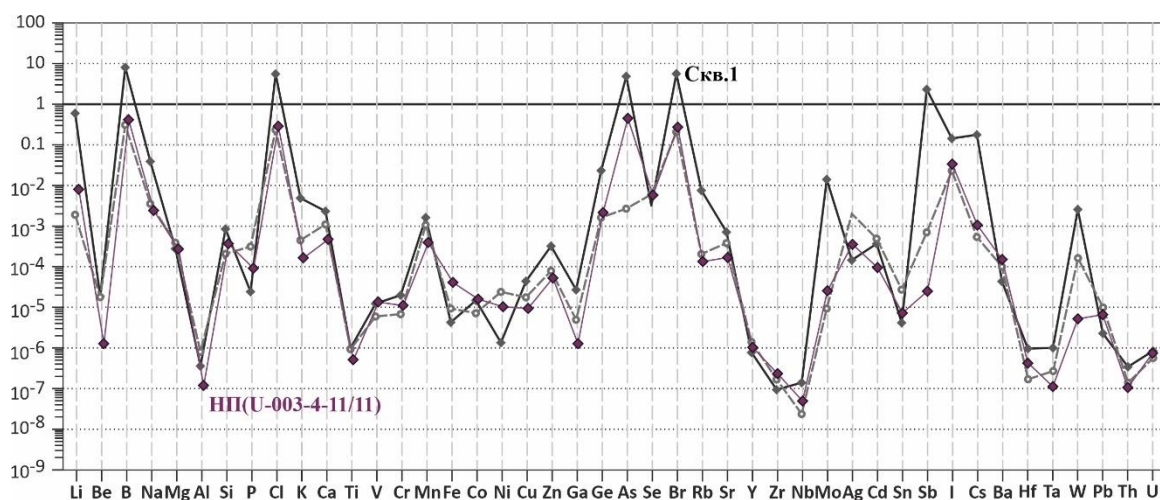


Рисунок 5.12. Состав термальных растворов котла Сизый в сентябре в сравнении с составом растворов из скважины №1 и закопушки нефтяной площадки U-003-4/11. Составы нормированы на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].

Большинство исследуемых термальных растворов на диаграмме Пайпера [1944] располагаются в зоне преобладания щелочей и сильных кислот (рисунок 5.13) и относятся к хлоридному типу или смешанному типу. Состав растворов, отображенный на диаграмме Пайпера (рисунок 5.13) отмечает низкое содержание Mg и Ca при высоком содержании Na и K. Наиболее сильно отличаются по составу растворы, отобранные в закопушках нефтяного поля, воды озера Дальнее и ручья Веселый, которые относятся к сульфатному и бикарбонатному типу соответственно.

Диаграммы Гигенбаха [Giggenbach, 1997] (рисунок 5.14), подтверждают геохимический анализ данных - термальные растворы IV озера озера Фумарольное осенью, а также растворы скважины по происхождению относятся к глубинным хлоридным растворам, которые наименее разбавлены метеорными водами. К смешанным хлоридно-сульфатным водам относятся воды озера Хлоридное, а также растворы точки U-003-4-11/11, отобранные из закопушек нефтяного поля. Термальные растворы котла Сизый по происхождению также

относятся к смешанным хлоридно-сульфатным водам, со значительным преобладанием сульфат-иона. Растворы озера Дальнее и ручья Веселый, а также растворы точки U-003-2-3/11 относятся к поверхностным водам и конденсатам. Таким образом – воды оз. Фумарольное по геохимическим характеристикам почти полностью соответствуют глубинным растворам. К максимально разбавлены сульфатными водами - растворы котла Сизый, а растворы оз. Хлоридное занимают промежуточное значение (рисунок 5.14, а).

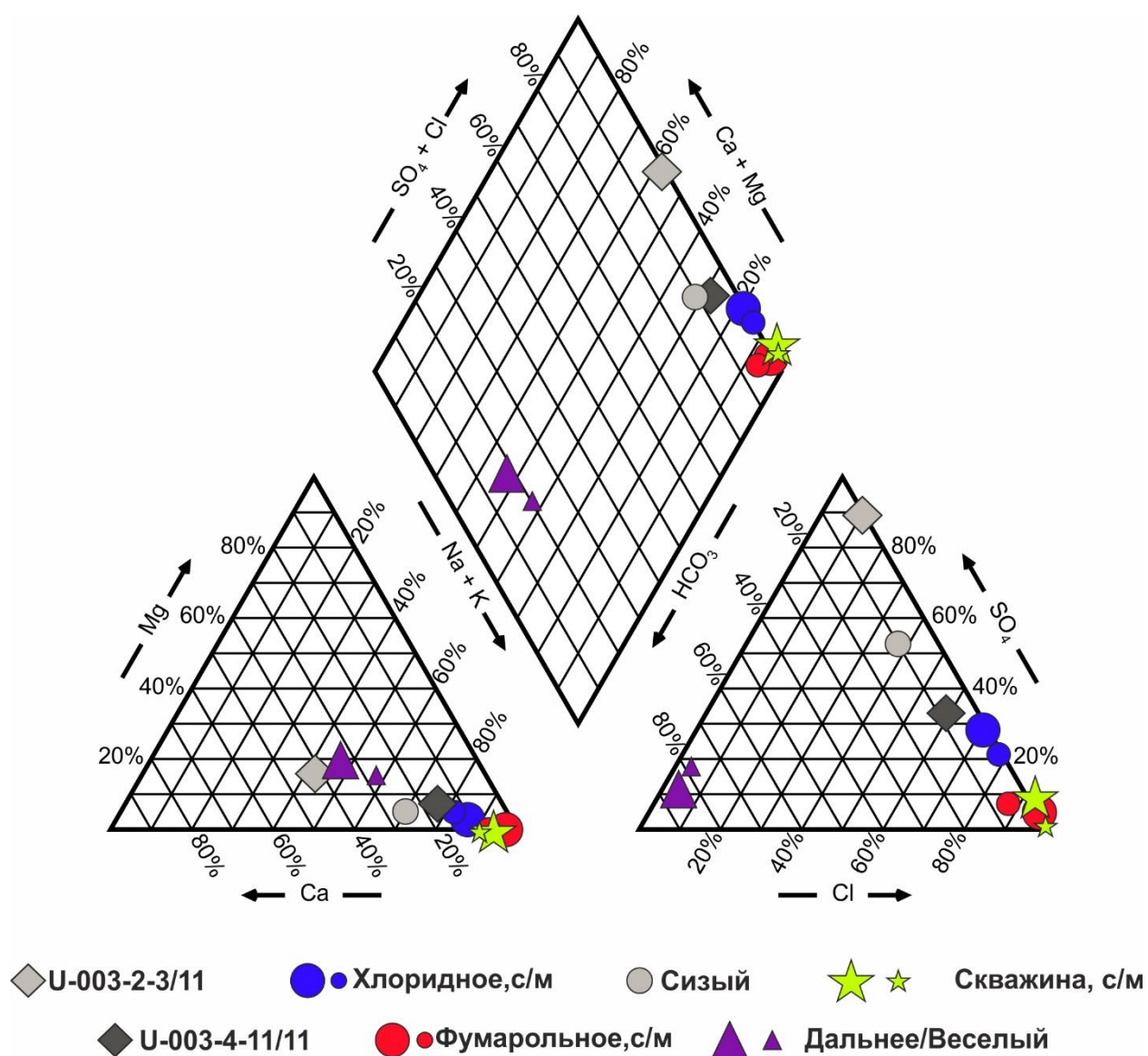


Рисунок 5.13. Главные ионы растворов, отображенные на диаграмме Piper.

Резюме к параграфу 5.1

Установлено, что состав воды исследуемых термальных источников кальдеры Узон существенно отличаются друг от друга. Растворы оз. Фумарольное относятся к хлоридно-натриевым глубинным водам, озера Хлоридное к смешанным хлоридно-сульфатно-натриевым водам, а растворы Сизого котла к сульфатно-хлоридно-натриевым (рисунок 5.3) значительно

разбавленным поверхностными грунтовыми водами, что следует из диаграмм Гигенбаха (рисунок 5.14).

Как показано на треугольной диаграмме Гигенбаха (рисунок 5.14), почти все образцы растворов термальных озер имеют Na, K и Mg концентрации, характерные для незрелых геотермальных вод и не находятся в равновесии с породами-коллекторами, за исключением растворов озера Фумарольное, отобранных осенью и растворов скважины, пробуренной на окраине Восточного термального поля недалеко от западной оконечности озера Хлоридное. Вода озера Хлоридное и котла Сизый классифицируется, как несформировавшиеся воды с относительно высокой концентрацией магния, что указывает на большое количество холодной поверхностной воды в составе термальных растворов. К этому же типу вод относятся и растворы закапушек нефтяной площадки и воды озера Дальнее и ручья Веселый. Термальные растворы оз. Фумарольное и растворы скважины №1 находятся в зоне частичного равновесия, поэтому можно рассчитать приблизительные температуры подземного резервуара, где происходит формирование термальных вод, питающих озера. Температура составляет порядка 240-250°C, что согласуется с данными Пилипенко Г. Ф. [Пилипенко, 1976] о температуре резервуара артезианского бассейна.

Из сравнения нормированных спектров содержаний химических элементов в растворах, (рисунок 5.5; 5.7; 5.10) установлено, что воды озера Фумарольное и растворы скважины наименее разбавлены поверхностными водами, что подтверждается наиболее высокими содержаниями катионов в составе их растворов и схожестью спектров.

Растворы котла Сизый и поверхностные воды озера Хлоридное (в северо-восточной части) относятся к сульфатным водам, или вторичным флюидам (рисунок 5.14), которые, вероятно, образуются при растворении геотермальных газов в приповерхностных насыщенных кислородом грунтовых водах.

Растворы IV озера озера Фумарольное по своим гидрохимическим характеристикам относятся к глубинным Cl-Na растворам (рисунок 5.14), с высоким содержанием Li, K Br, As, Rb, Sr, Cs, Sb, W и др. Химический раствор озера Фумарольное подвержен сезонным колебаниям, концентрация некоторых химических элементов в растворе может увеличиваться более чем в 10 раз (в осеннее время года), что вероятнее всего связано, с разбавлением глубинных растворов фильтрационными водами, поток которых наиболее интенсивен в весенне-летний период. Это подтверждается уменьшением концентрации многих химических элементов, а также увеличением железа, поставляемого по всей видимости с поверхностными инфильтрационными водами в весенний период. Увеличение концентрации карбонат-аниона также указывает, на разбавление глубинных растворов поверхностными водами в весеннее время.

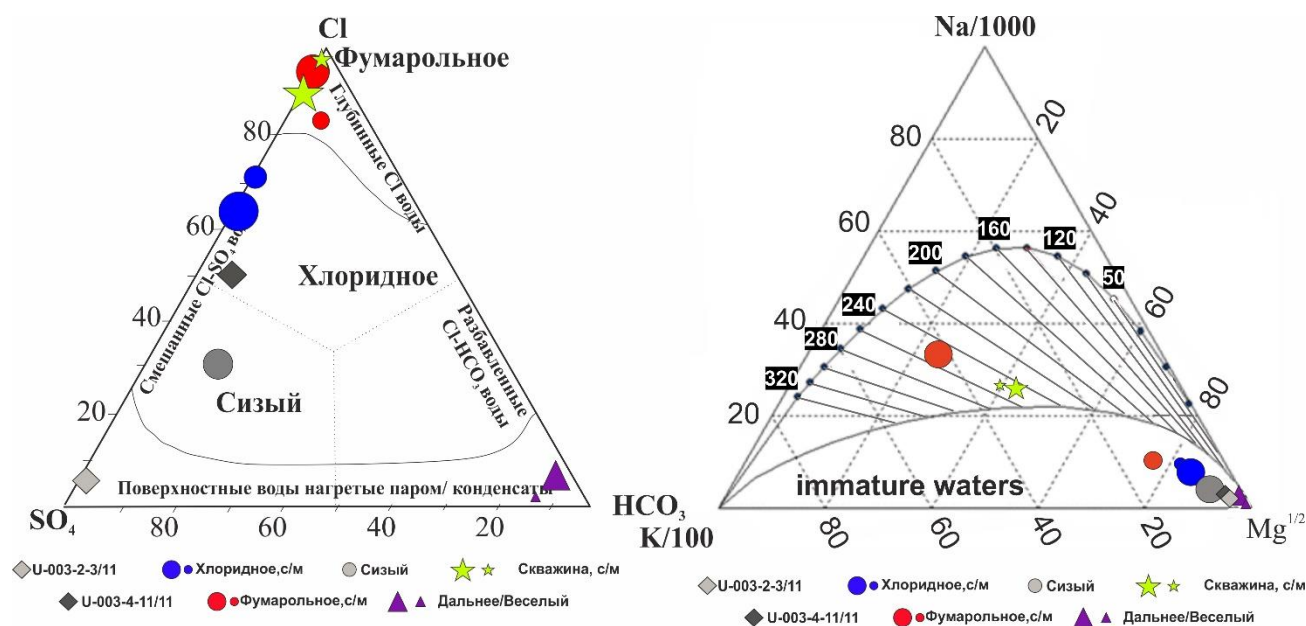


Рисунок 5.14. Графическое представление химического состава растворов исследуемых термальных озер на диаграмме Гигенбаха.

В растворах озера Хлоридное содержание основных ионов, а также микроэлементов не настолько контрастно изменяются в течение года, и диапазон изменений составляет порядка 5%, при этом максимум концентрации наблюдается весной (рисунок 5.11). Растворы озера Хлоридное относятся к смешанным вулканическим водам, образованным за счет смешения глубинных хлоридно-натровых вод с поверхностными инфильтрационными водами. В составе вод преобладают такие микроэлементы как B, Br, I, As, Li, Cs, Na, Sb, K.

Растворы котла Сизый по гидрохимическим характеристикам относятся к смешанным вулканическим водам, формирующимся за счет значительного разбавления глубинных хлоридно-натровых растворов поверхностными инфильтрационными водами. В его составе преобладают катионы Si, B, Li, Br, Sr и Ba, Fe, Mn. Состав воды котла Сизый, вероятнее всего, формируется за счет разбавления Na-Cl глубинных растворов поверхностными Ca-HCO₃ растворами, а также растворами, формирующимися за счет окисления сульфидсодержащего вещества. Об этом свидетельствуют высокие содержания Al (65 мкг/л), Fe (330 мкг/л), Mn (640 мкг/л), Ti (2.8 мкг/л). В растворе также установлены значительные содержания P (220 мкг/л).

Растворы котла Сизый больше всего похожи по химическому составу на растворы нефтяной площадки точки U-003-4-11 (рисунок 5.12).

С помощью кластерного анализ, проведенного для изученных растворов, выделено четыре группы элементных ассоциаций, (рисунок 5.15):

1. Ca-Sr-Si-Ba-pH-Temperature-Mg-Mn-P-CO₃ (нейтральная и слабощелочная, гидрокарбонатно-кальцевая ассоциация)

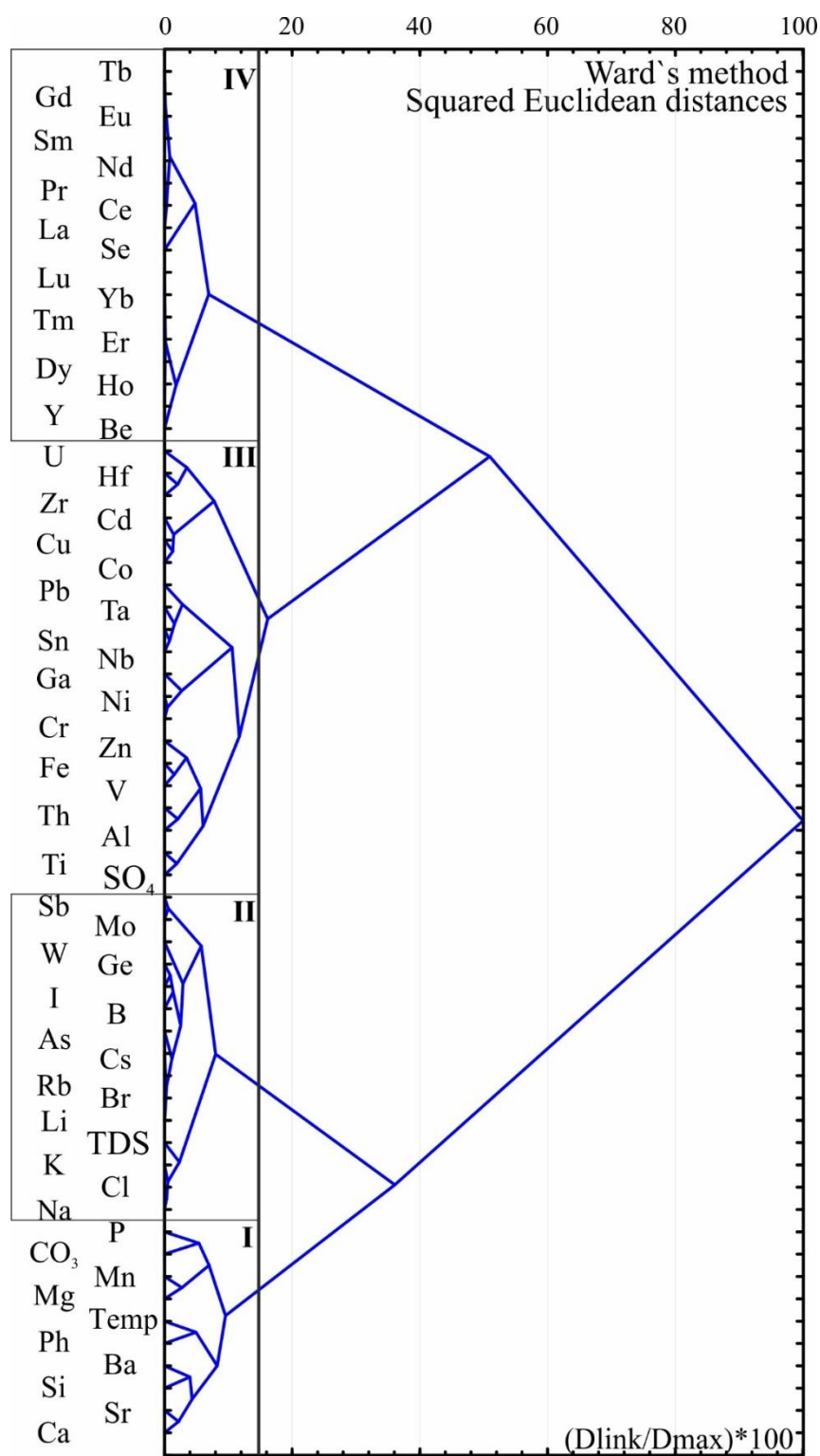


Рисунок 5.15. Группы элементов, выделенные в термальных растворах кальдеры Узон с помощью кластерного анализа (TDS-общая минерализация, temp- температура)

2. Na-Cl-K-Li-Rb-Cs-Br-As-B-I-Ge-W-Mo-Sb-Общая минерализация – (ассоциация элементов, связанная с глубинными Cl- Na растворами)
3. Ti-Al-Th-V-Fe-Zn-Cr-Ni-Ga-Nb-Sn-Ta-Pb-Co-Cu-Cd-Zr-Hf-U-SO₄ – (ассоциация, связанная с сульфатными растворами)

4. Be-Y-Ho-Dy-Er-Tm-Yb-Lu-Se-La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Tb – (ассоциация РЗЭ, связанная с сульфатными растворами)

Группа химических элементов под номером один соответствует нейтральной и слабощелочной, гидрокарбонатно-кальциевой ассоциации и связана по всей видимости с поверхностными гидрокарбонатными растворами. При этом связь ассоциации этих элементов с кремнием не до конца понятна и требует дальнейшего изучения.

Вторая группа элементов — это элементы концентрация которых наиболее высокая в хлоридно-натровых растворах, по сравнению с термальными растворами других типов и особенно с по сравнению с поверхностными пресными водами. Данная группа элементов включает в себя, элементы, которые присутствуют в растворах, в виде свободных ионов или галоидных комплексов (Li, Na, K, Rb, Cs) [Kaasalainen H. et al. 2015; Arnórsson et al., 2007; Nicholson, 2012] и элементы (Sb, Mo, W, Ge, As), формирующие крупные подвижные оксианионы согласно термодинамическим расчетам [Kaasalainen H. et al, 2015]. Данный набор элементов характерен для хлоридно-натриевых растворов других гидротермальных регионов планеты.

Третья и четвертая группы элементов – представляют собой элементы с низкой мобильностью в растворах и РЗЭ, характеризуются невысокими значениями концентрации в термальных растворах, при этом в кислых сульфатных растворах концентрация элементов данной группы увеличивается. Данная ассоциация химических элементов вероятно связана с тем, что эти элементы попадают в раствор путем выщелачивания их из горных пород постройки.

Кроме этого, подобные группы химических элементов, характерные для исследуемых термальных источников, были выделены с использованием метода главных компонент (рисунок 5.16).

Из диаграммы нагрузок (рисунок 5.16, а) 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 преобладает в растворах, отобранных в закопущках на нефтяной площадке (с pH 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 (Р-8) и растворов озера Фумарольное.

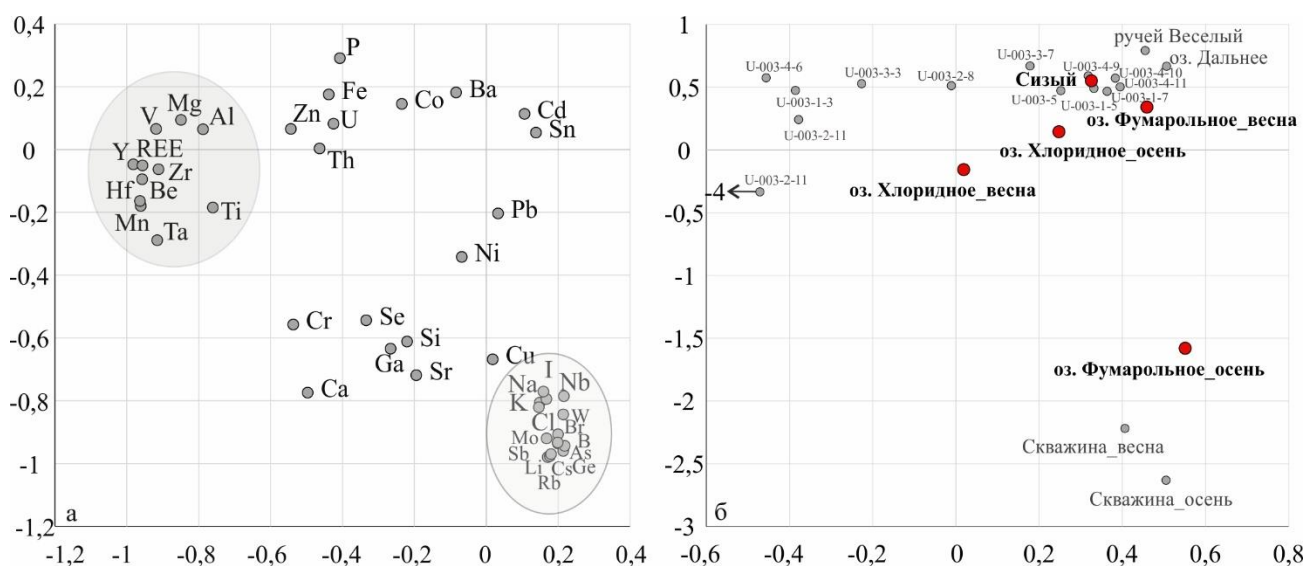


Рисунок 5.16. Визуализация статистической обработки данных по химическому составу исследованных термальных растворов методом PCA: (а) в координатах первой и второй главной компоненты; (б) в значениях первой и второй главной компоненты.

Элементы P, Fe, Zn, U, Th, Co, Ba, Cd, Sn, Pb, Ni, Cr, Ca, Ga, Se, Sr, Si нельзя однозначно соотнести с растворами того или иного типа, что вероятно указывает на двойственный природу попадания этих элементов в термальные растворы.

Поведение и преимущественный способ попадания микро- и макроэлементов в термальные растворы источников были также оценены с помощью диаграмм ETR (рисунок 5.17) и диаграмм для растворенных форм макро и микрокомпонент (рис 5.18) в термальных растворах озер по отношению к вмещающим породам. В качестве эталонных концентраций химических элементов во вмещающей породе были взяты концентрации химических элементов в островодужном андезите [Войткевич, 1990] и концентрации химических элементов в породах фундамента кальдеры Узон по [Леонов, Гриб, 2004], так как данные о микроэлементном составе вмещающих пород кальдеры Узон неполные.

Диаграммы ETR (рис 5.17) 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]. Концентрация этих элементов в растворах для озер Фумарольное и Хлоридное значительно выше, чем при растворении 10 грамм породы на литр (рисунок 5.18).

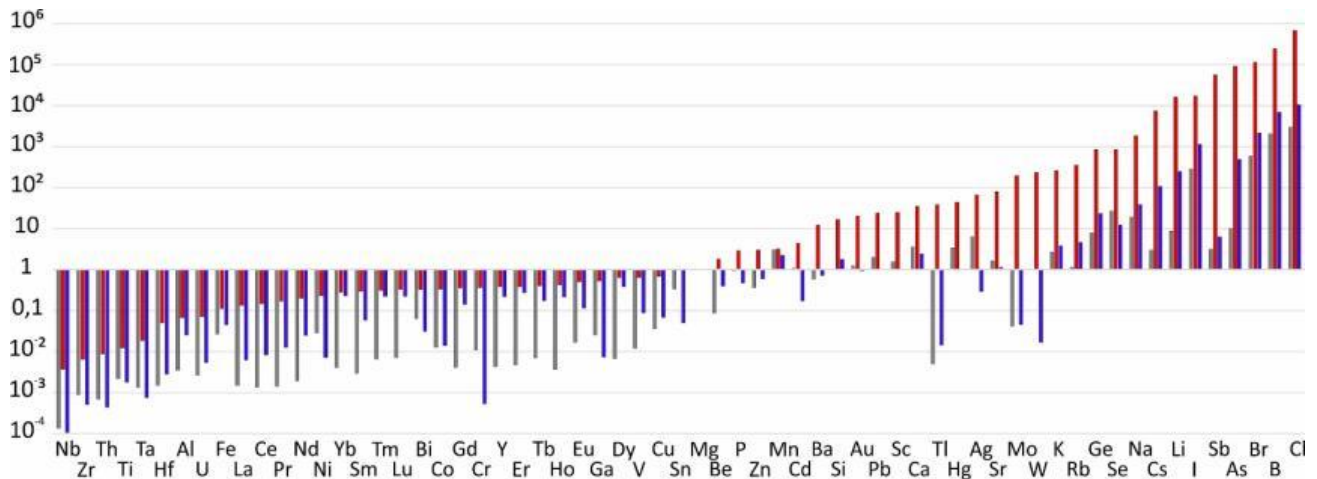


Рисунок 5.17. Фактор обогащения химическими элементами, в термальных водах котла

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 [Taran, 2008]. Значения ETR (element transfer ratio) 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 столбцы – озеро Фумарольное; серые – озеро Хлоридное; серые – котел Сизый).

При этом для растворов озера Фумарольное концентрация таких элементов, как Cl, B, Br, As, Sb, I, Li, Cs значительно выше 100 г и даже 1000 г растворенной породы на литр, что нельзя объяснить только извлечением этих элементов из вмещающих пород, как показано в работах [Taran et al., 2008; Sriwana et al., 2000; Pasternack et al, 1994; Бортникова, 2013]. Коэффициенты обогащения для этих элементов много больше единицы и достигают максимальных значений для растворов озера Фумарольное: Cl (~6), B (~5), Br (~5), As (~5),

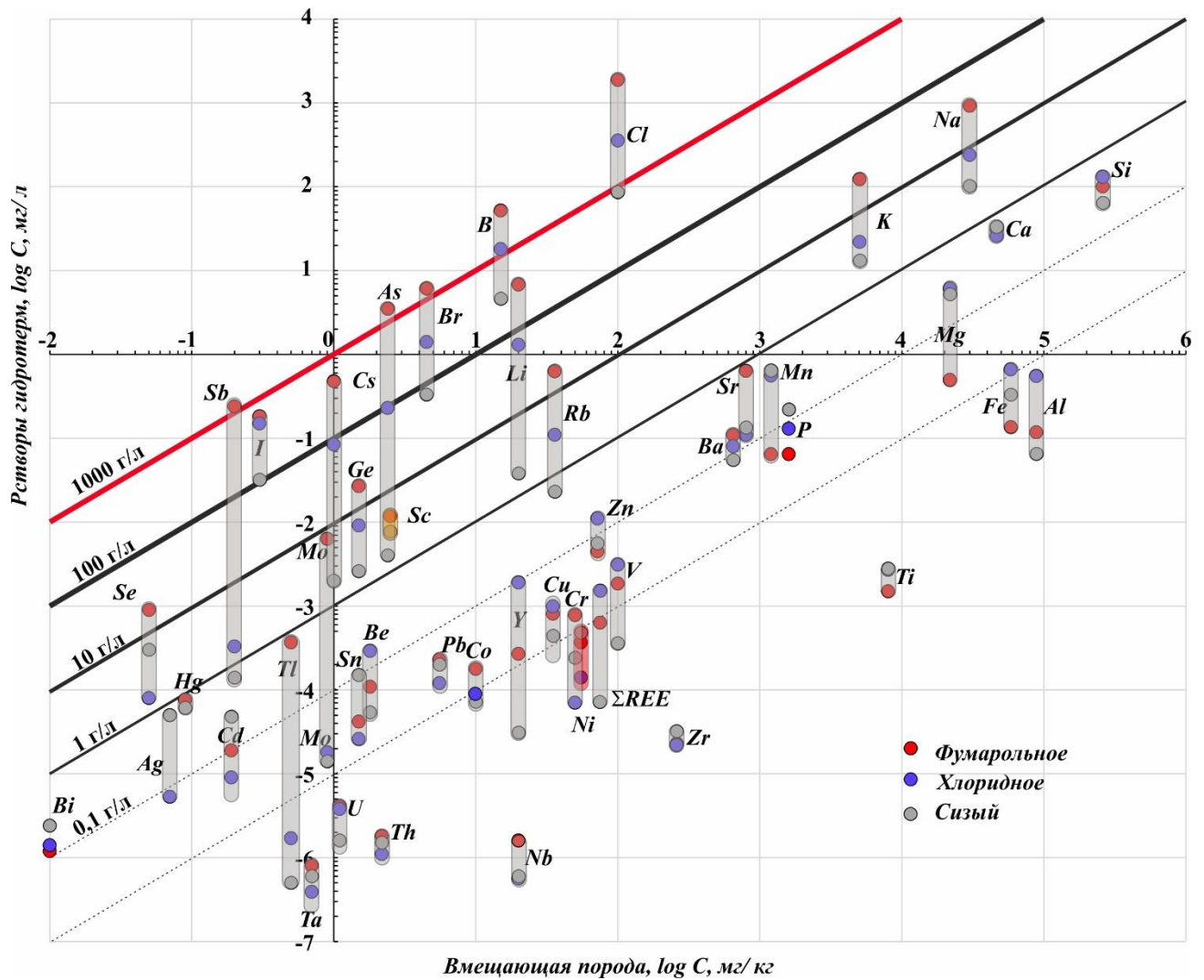


Рисунок 5.18 Диаграмма отношения химических элементов в системе термальный раствор порода. В качестве эталонных концентраций химических элементов во вмещающей породе были взяты концентрации химических элементов в островуджном андезите [Войткевич, 1990] и концентрации химических элементов в породах фундамента кальдеры Узон по [Леонов, Гриб, 2004].

Sb, I, Li, Cs (~ 4), Na, Se, Ge (~ 3), K, Rb, W, Mo ($> \sim 2$), что указывает на внешний источник поступления этих элементов в термальные растворы, прежде всего с магматическими газами. Коэффициенты диаграмм ETR достигают максимальных значения в 10^6 для Cl в воде озера Фумарольное, а для многих элементов они больше 10^2 , что значительно превышает обычный диапазон значений коэффициентов ETR (не больше 10^4), наблюдаемый для кратерных кислых озер и источников хлоридно-сульфатного и сульфатно-хлоридного типа, исследуемых в серии работ [Калачева, 2023; Kalacheva et al., 2022; Taran, 2008; Sriwana et al., 2000]. При этом в растворах грязевых котлов Мутновского вулкана [Бортникова, 2013] разброс значений для коэффициентов ETR варьирует так же широко, как и в данной работе (до 10^6), что, по-

видимому, связано с содержанием сульфат-аниона в термах. Хотя и хлоридно-натровые и хлоридно-сульфатные растворы можно отнести к первичным магматическим флюидам [Arnórsson et al., 2007; Nicholson, 2012], наибольшее содержание элементов, поступающих в магматогенными газами, наблюдается в первом типе, что отражается на диапазоне коэффициентов ETR.

Fe, Cu, Sn, V, Al, имеющие коэффициент $F_i = 0$, могут попадать в раствор из вмещающих пород. В то же время, такие элементы, как Ti, Zr, Al, Nb имеют коэффициент $F_i < 0$, свидетельствующий о том, что эти элементы не полностью выщелачиваются из пород фундамента гидротермальными растворами, либо осаждаются с образованием собственных минералов, на что указывает наличие в донных отложениях сульфида Fe.

По спектрам редкоземельных элементов растворы термальных озер подразделяются на три типа. Растворы в спектрах РЗЭ которых присутствует положительная европиевая аномалия с низкими содержаниями РЗЭ. Это, прежде всего, растворы котла Сизый, нефтяной площадки (точка U-003-4-11) и озера Дальнее, характеризующиеся преобладанием ЛРЗЭ над тяжелыми РЗЭ (рисунок 5.19).

Второй тип растворов характеризуется повышенными содержаниями РЗЭ с типом распределения подобным раствору из закопушки U-003-2-3 - ТРЗЭ на нормированном графике преобладают над легкими. К этому типу относятся и растворы озера Хлоридное.

Для третьего типа характерны пологие нормированные спектры распределения с небольшим преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми без положительной европиевой аномалии.

Общее увеличение содержание РЗЭ, наблюдаемое в отобранных термальных растворах, как было показано в работах [Lewis et al, 1997; Michard, 1989], напрямую связано с рН раствора, что и наблюдается в исследованных растворах. Наибольшая концентрация выявлена для растворов из закопушки с нефтяного поля U003-2-3 с рН раствора около 2, а меньшее для растворов котла Сизый и вод озера Дальнее.

Преобладание ТРЗЭ над ЛРЗЭ в озере Хлоридное и некоторых растворах нефтяной площадки может быть объяснено выщелачиванием РЗЭ из гидротермально измененных пород, уже обедненных ЛРЗЭ вследствие реализации различных процессов [Varekamp, 2015] или взаимодействием магматических газов с ультраосновными породами, возможно присутствующими в глубоких частях разреза [Бортникова и др., 2013], или соосаждением легких РЗЭ с минералами алунит-ярозитовой ассоциации [Varekamp, 2015; Калачева и др., 2023].

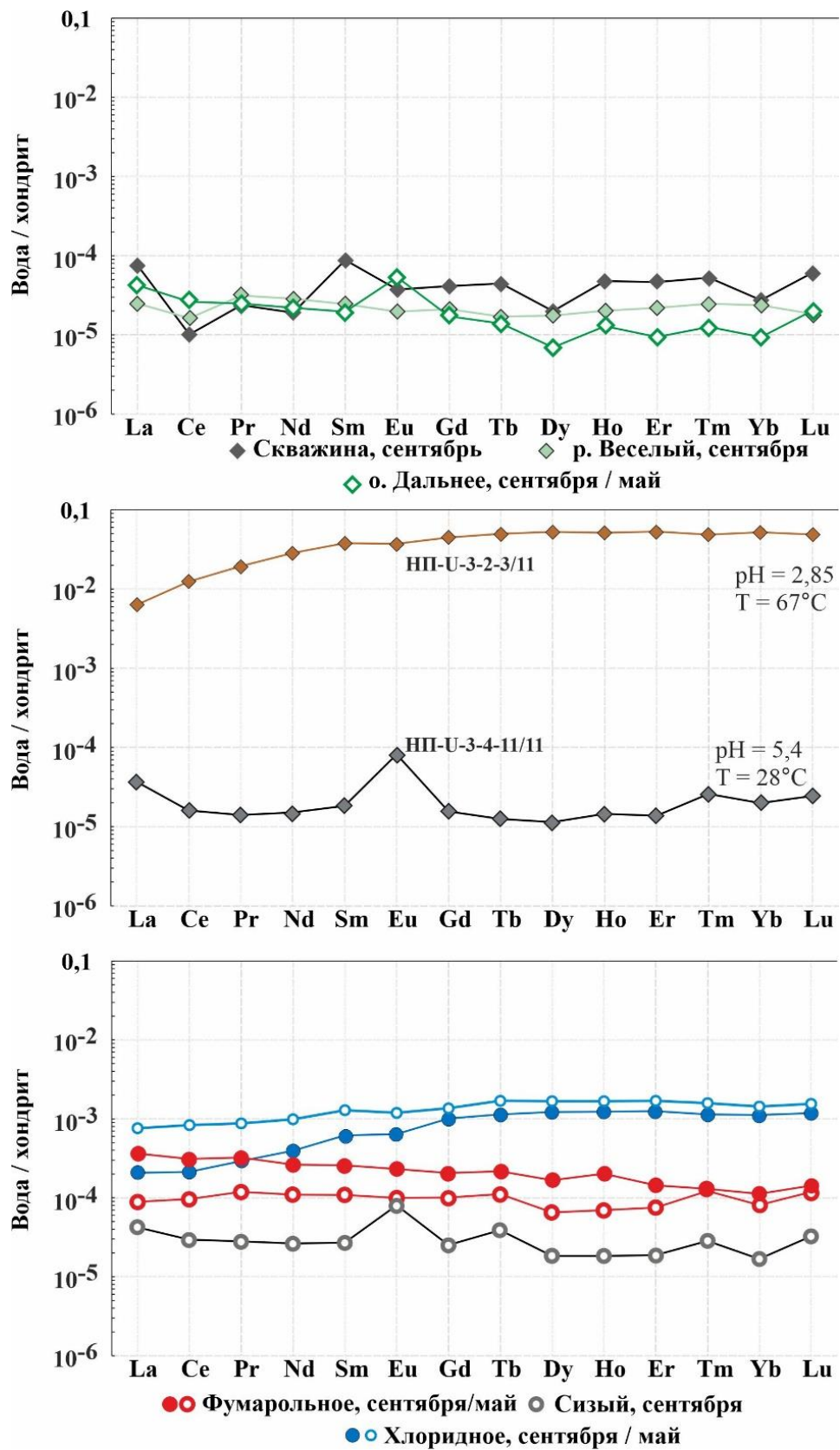


Рисунок 5.19 РЗЭ в водах различных источников кальдеры вулкана Узон. Нормировано по хондриту C1 [McDonough, Sun, 1995].

Положительная европиевая аномалия, присутствующая в части спектров РЗЭ указывает, что вероятным их источником были породы, обогащенные плагиоклазом [Ayers, 2012; Jiang, 2022], на что также указывает обеднение ТРЗЭ в спектрах. В тоже время природа европиевой аномалии в поверхностных водах и термальных растворах, на данный момент, является объектом дискуссий [Чудаев и др., 2016]. Европиевая аномалия в спектрах РЗЭ встречается как в термальных хлоридных водах, так и в холодных поверхностных и снеготалых водах [Vinokurov et al, 2014; Vakh et al., 2017; Sojka et al., 2019; Jiang et al., 2022].

Полученные в данной работе спектры распределения РЗЭ частично согласуются с данными о распределении РЗЭ в гидротермах Камчатки и, в частности, кальдеры Узон [Карпов и др., 2013]. При этом Г.А. Карповым в работе [Карповым и др., 2013] не были обнаружены европиевые максимумы в растворах.

Обнаруженная в этой работе выраженная положительная Eu-аномалия наблюдается, как в спектрах ультрапресных вод озера Дальнее, так в некоторых кислых растворах закапушек нефтяной площадки и котла Сизый, но не наблюдается в ультрапресных водах ручья Веселый и в части самых кислых растворов из закапушек нефтяного поля и скважины №1. В растворах озера Фумарольное и Хлоридное Eu-аномалия также не выражена.

Таким образом, можно сделать вывод, что Eu-аномалия преимущественно наблюдается у наиболее разбавленных поверхностными водами растворов. Тем не менее, отсутствие данной аномалии в водах ручья Веселый является признаком того, что требуются дополнительные исследования.

5.2. Особенности донных отложений термальных озер

5.2.1 Озеро Фумарольное

Изучаемый разрез донных отложений IV озера озера Фумарольного мощностью 39 см представляет собой чередование слоев осадка, которые различаются по цвету, плотности и гранулометрическому составу (рисунок 5.20).

Визуально колонку донных отложений можно разделить на семь слоев. Верхние горизонты до глубины 20 см представлены глинистым материалом, имеющим большей частью красноватый оттенок, местами оранжевый. Нерегулярно, пятнами, осадок окрашен в темный, почти чёрный цвет. На глубине 10-11 и 23.5-26.5 см от поверхности наблюдаются резко различные по консистенции и цвету слои, содержащие более крупный обломочный пирокластический материал (рисунок 5.21, слои 2 и 5). На 20 см керна выявлены тонкие (до 1 мм толщиной) черные хрупкие пластинки. На глубине 27.5-28.5 см в слоях глины обнаружено скопление скорлупок белого хрупкого вещества. С 26.5 до 35 см цвет донного

осадка меняется от серого до тёмно-серого и почти чёрного, плотность осадка увеличивается, снижается пластичность и вязкость. С глубины 35 см и до конца разреза осадок светло-жёлтого цвета и более твердый по сравнению с вышележащим материалом. Необходимо отметить, что верхние 10-15 см обводненных донных отложений озера Фумарольное были отобраны отдельно в жестяной цилиндр, из-за чего на фотографии видна резкая смена цветов на границе стыка двух кернов.

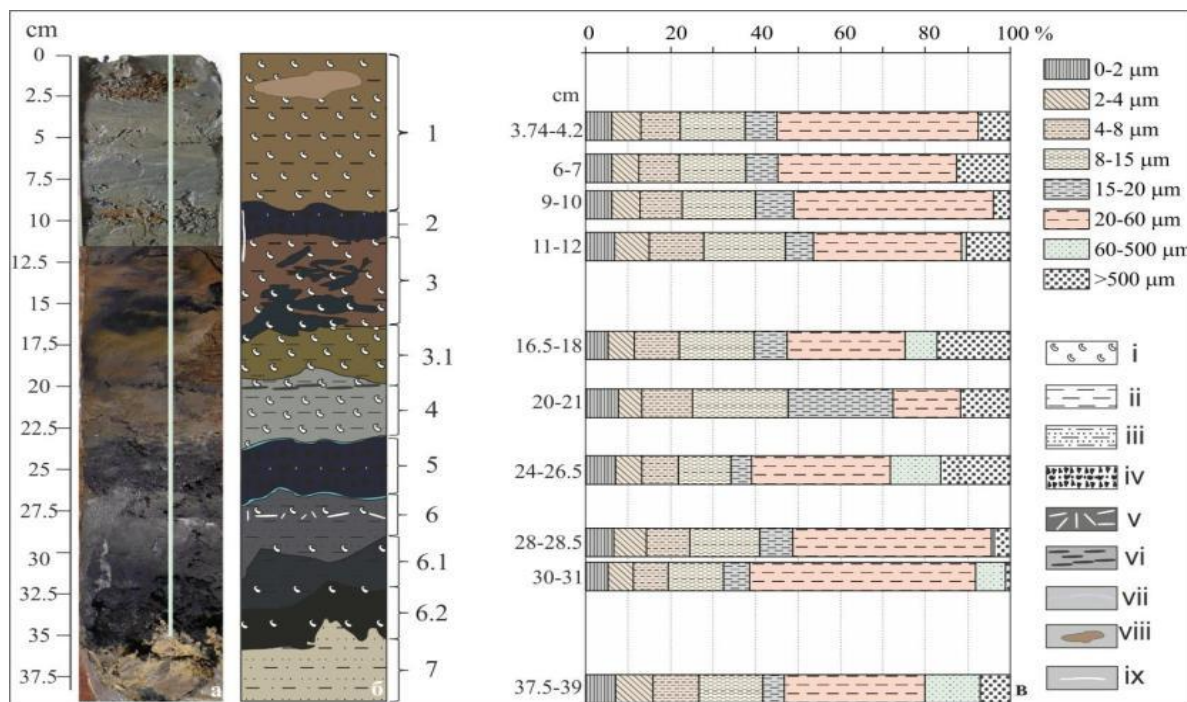


Рисунок 5.20. Колонка донных отложений IV озера Фумарольного и данные гранулометрического анализа: а – фотография керна донных отложений; б – схематический разрез колонки донных отложений; в – данные гранулометрического анализа; i – створки диатомовых водорослей; ii – глинистый осадок; iii – глинистый осадок с примесью алевроита; iv – пирокластические отложения; v – белые твердые, хрупкие пластинки (кристобалит, минамиит); vi – черные, хрупкие пластинки опала; vii – слои опала; viii – кусочек полуразложившейся органики, ix – пластина белого твердого хрупкого вещества (кристобалит, минамиит).

Гранулометрический состав керна донных отложений IV озера Фумарольного однороден. Глинистая фракция составляет до 8% частиц по объему, максимум 7,8 % наблюдается в четвертом слое и минимум около 5% в слоях 3,1 и 6,1 (рисунок 5.20). Преобладают же в разрезе частицы с размерами от 2 μm до 60 μm , по классификации ISO 14688-1: 2002 [ISO 14688-1: 2002] эта фракция относится к илистой составляющей (таблица 6, рисунок 5.21).

Таблица 6. Гранулометрический состав керна донных отложений IV озера Фумарольное.

Фракция	Максимум, %	Горизонт	Минимум, %	Горизонт	Медиана, %
Глина	8	4	5	3,1; 6,1	6,42
Ил	90	1	65	5	81,5
Песок	28	5	4	1	11,5

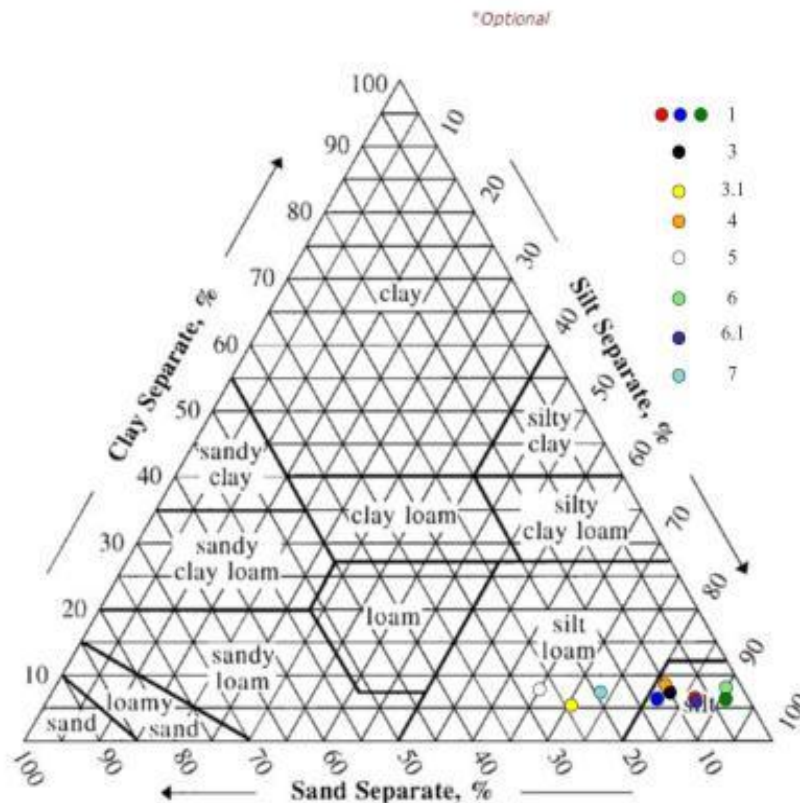


Рисунок 5.21. Гранулометрический состав керна донных отложений IV озера Фумарольное. Различным цветом показаны слои донных отложений (рисунок 5.20).

При этом в большей части разреза преобладают крупнозернистые илистые частицы размером 20-60µm до 53 %, и только в слоях 3-3,1-4 преобладает среднезернистая фракция. Минимум илистой фракции приурочен к пирокластическому горизонту, в котором также обнаруживаются максимальные значения песчаной фракции. Частицы песчаной фракции в разрезе составляют в среднем до 11,5%, с максимальными содержаниями в тефровом слое 3,1 - 25%. Увеличение песчаной фракции в осадке также характерно и для самого нижнего слоя, в нем содержание частиц с размерами от 60µm и более составляет 20%. Вещество большей части разреза относится по классификации ISO 14688-1: 2002 к илистым грунтам, а слои 3,1-5 и 7 - к илистым суглинкам.

Датирование и скорость осадконакопления

По результатам гамма-спектрометрического анализа было определено содержание изотопов свинца в верхних горизонтах донных отложений озера Фумарольное (таблица 7). По данным вертикального распределения активности ^{210}Pb была определена средняя скорость осадконакопления, составляющая 0,2 мм/год (рисунок 5.22).

Таблица 7. Оценка скорости осадконакопления донных отложений озера Фумарольное.

Интервал	Сухой вес*		^{210}Pb	^{226}Ra	$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} (A_1)$ **	$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} (A_2)$ **	Возраст,	Временной	
см	гр	гр/см ²	Бк/кг	Бк/кг	Бк/кг	Бк/см ²	Бк/см ²	лет	интервал
0.00-0.53	3.6	0.11	101	25.7	75.3	0.0085	0.0329	7.4	2004-2012
0.53-1.06	4.7	0.15	93	18.1	74.9	0.011	0.0219	20.6	1991-2004
1.06-1.59	3.54	0.11	88	15.4	72.6	0.0081	0.0138	35.4	1976-1991
1.59-2.1	4.79	0.15	56	15.4	40.6	0.0061	0.0077	54.3	1957-1976
2.1-2.63	6.13	0.19	50	16.6	33.4	0.0064	0.0012	113.0	1899-1957
2.63-3.18	7.54	0.24	21	17.1	3.9	0.0009	0.0003	157.3	1854-1899
3.18-3.79	8.27	0.26	22	20.8	1.2	0.0003			

Сумма: 0.0415

*) радиус колонки – 4.5 см, для анализа использовалась одна половина керна; **) A_1 – активность слоя; **) A_2 – интегральная активность ниже датированного горизонта $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} = ^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$ (избыточный («атмосферный») ^{210}Pb)

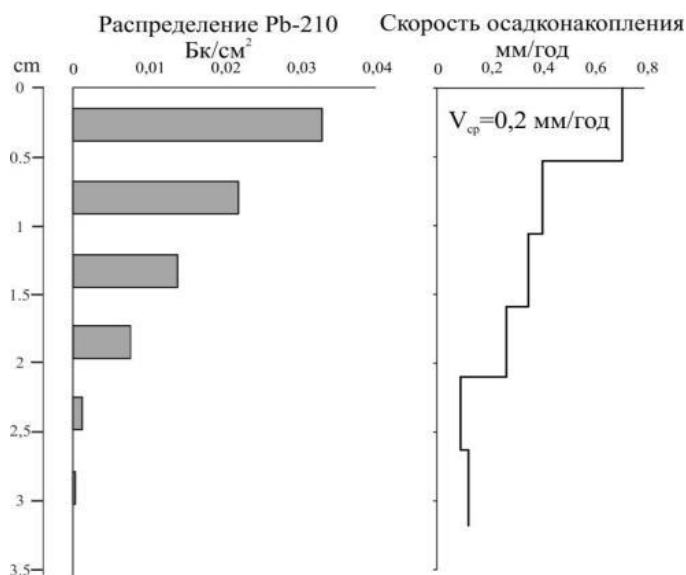


Рисунок 5.22. Распределение изотопа Pb-210 в верхних слоях колонки донных отложений озера Фумарольного по гамма-спектрометрическим измерениям.

Сводное описание керна IV озера Фумарольное (рисунок 5.23).

С-1 – верхний слой 0-9.5 см. Однородный серый илистый материал. Размеры частиц достаточно выдержаны на всем интервале слоя. Наибольшая доля приходится на фракции, представленные частицами диаметром 0.02–0.06 мм. Размер 86% частиц составляет 2 – 60µm;

С-2 – 9.5-10.5 см. Первый пирокластический горизонт, сложенный преимущественно высокопористыми пузыристыми с зазубренными краями частицами (размером от 0.5 до 2 мм) слабо раскристаллизованного стекла от темно-коричневого, до черного цвета. Реже встречаются округлые частицы (размером от 0.5 до 2 мм) стекла серого, светло-серого цвета, с большим количеством фенокристаллов;

С-3 – 10.5-16.5 см. Красноватый однородный илистый материал с прослоями глины черного цвета. Основной размер частиц составляют частицы с диаметром 2-60µm;

С-3.1 – 16.5-20 см. Оранжево-зеленый однородный илистый материал с большим содержанием песка до 25 % без прослоев черной глины.

С4 – 20-23.5см. Светло серо-зелёный ил, идет уменьшение количества, по сравнению с вышележащими слоями, частиц с размерами 20µm - 60µm и увеличение частиц с размерами 15µm -20µm;

С5 – 23.5-26.5 см. Второй пирокластический горизонт, размеры частиц отличаются от размера частиц окружающих глин; частицы визуально можно различить одну от другой, некоторые из них достигают размеров до 5 мм;

С-6 – 26.5-30.5 см. Темно-серый однородный илистый материал, плотнее, чем в вышележащих слоях; гранулометрический состав похож на состав вышележащих илистых слоев;

С-6.1 – 30.5-32.5 см. Более темное илистое вещество, основной размер частиц составляет частицы 2 – 60µm;

С-6.2 – 32.5-35.0 см. Черный хрупкий илистый материал, по консистенции тверже, чем в вышележащих слоях;

С-7 – 35.0-39.0 см. Светло-желтая плотная илистая субстанция, в гранулометрическом составе в отличие от вышележащих слоев присутствует значительное количество песчаной фракции до 20%;

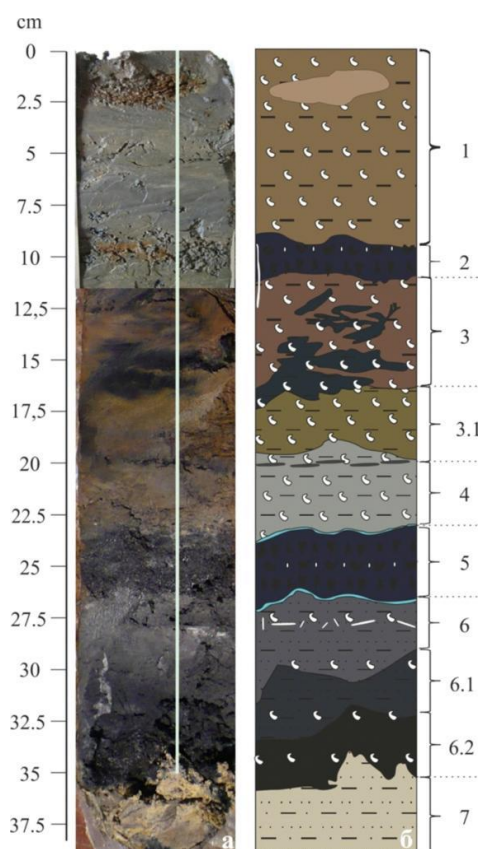


Рисунок 5.23 Литологическое строение керна озера Фумарольное. Условные обозначения см. на рисунке 5.20.

Минеральный состав вещества (Рентгенофазовый анализ, СЭМ)

По данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии выделено семь слоев осадка. Повсеместно в осадке присутствуют в большом количестве остатки диатомовых, пирит обломки магматических минералов. Глинистые минералы представлены смектитом и каолинитом, в котором наблюдается значительное количество калия в виде примеси (до 1 %).

Верхний слой С-1 (рисунок 5.24) сложен преимущественно смектитом и каолинитом (с преобладанием последнего), створками диатомовых водорослей и пиритом (рисунок 5.25). В осадке встречаются обломки вулканических пород и отдельные минеральные зерна, диагностированные как плагиоклаз и кварц (рисунок 5.25в, д, е). Наличие на рентгенограмме пика 2Θ 9.9° говорит о присутствии в осадке незначительного количества цеолитов (гейландита и/или клиноптилолита) и гидрослюда, а присутствие пика 2Θ 17.97° свидетельствует о минералах группы ярозита—минамиита (подтвержден данными СЭМ). Пирит в виде фрамбоидов и россыпи мелких кристаллов (рисунок 5.26а) распределен в слое неравномерно. Интервал 1—2 см обогащен сульфидами As (реальгаром и/или аурипигментом), которые, как правило, наблюдаются в виде скопления нитчатых выделений (рисунок 5.26б). С

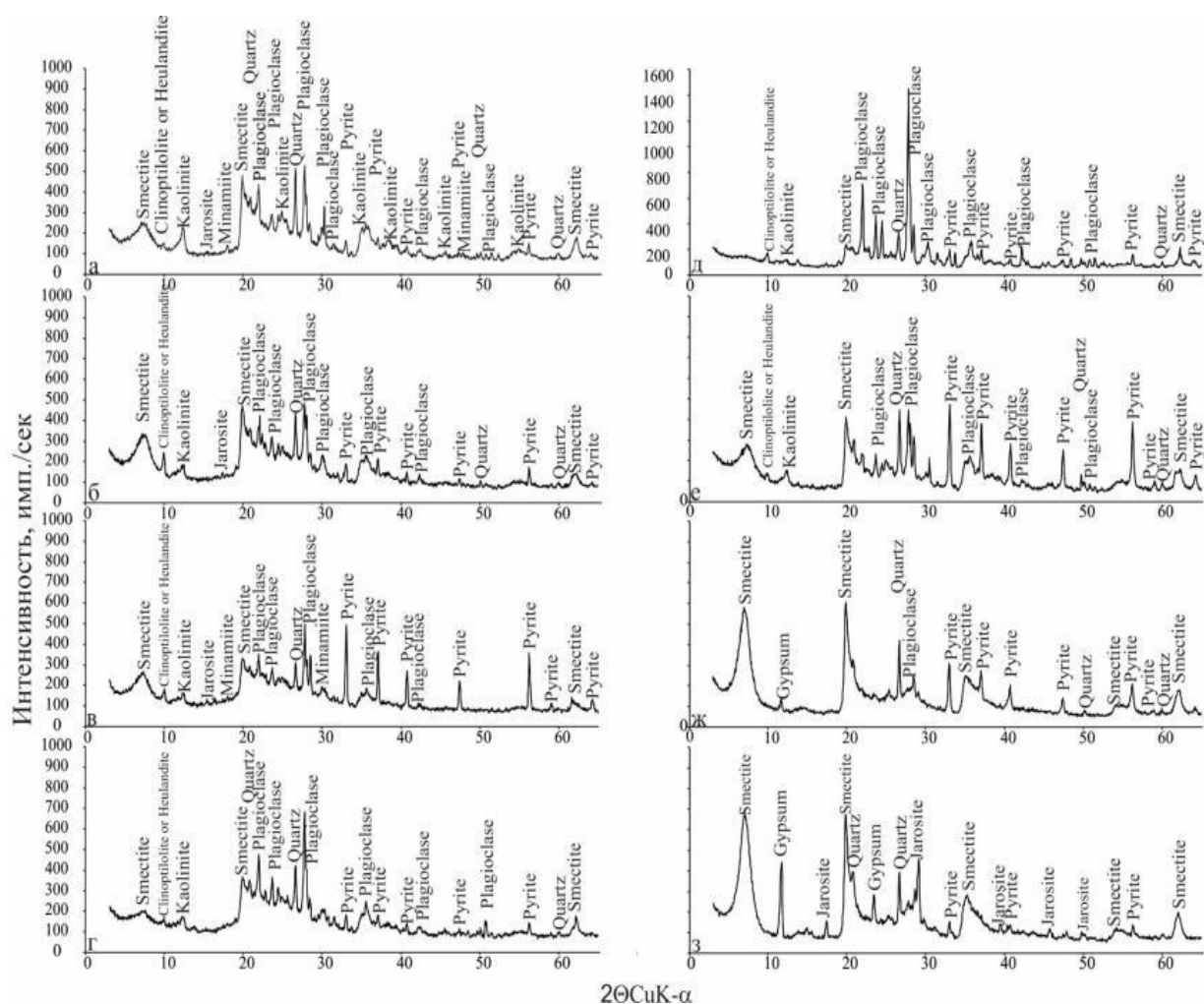


Рисунок 5.24. Данные рентгенофазового анализа керн донных отложений IV озера Фумарольное: а – верхний слой – С-1; б – слой С-3; в – слой – С-3.1; г – слой – С-4; д – пирокластический слой –С-5; е – слой –С-6; ж – слой – С-6.3; з – слой – С-7.

увеличением глубины в слое наблюдается уменьшение содержания смектита и незначительное увеличение плагиоклаза.

Минеральные составы слоев С-3 и С-1 близки между собой, но смектит в слое С-3 преобладает над каолинитом (внутри слоя с увеличением глубины его концентрация падает) и значительно выше содержание цеолитов (рисунок 5.24б). Так же в слое С-3 и С-3.1 диагностирован ярозит ($2\theta 17.01^\circ$, рисунок 5.24в).

По соотношению смектита и каолинита, а также содержаниям кварца и плагиоклаза слой С-3.1 близок к слою С-3, но рентгенофазовый анализ показывает резкое увеличение содержания пирита в слое С-3.1 (рисунок 5.24в). Кроме фрамбоидального пирита в слое 3.1 наблюдается значительное содержание натечного пирита (рисунок 5.27а), содержащего примесь As (до 1.9 мас. %) и Sb (до 1.8 мас. %), (таблица 8, пирит I). В нижней части слоя С-3

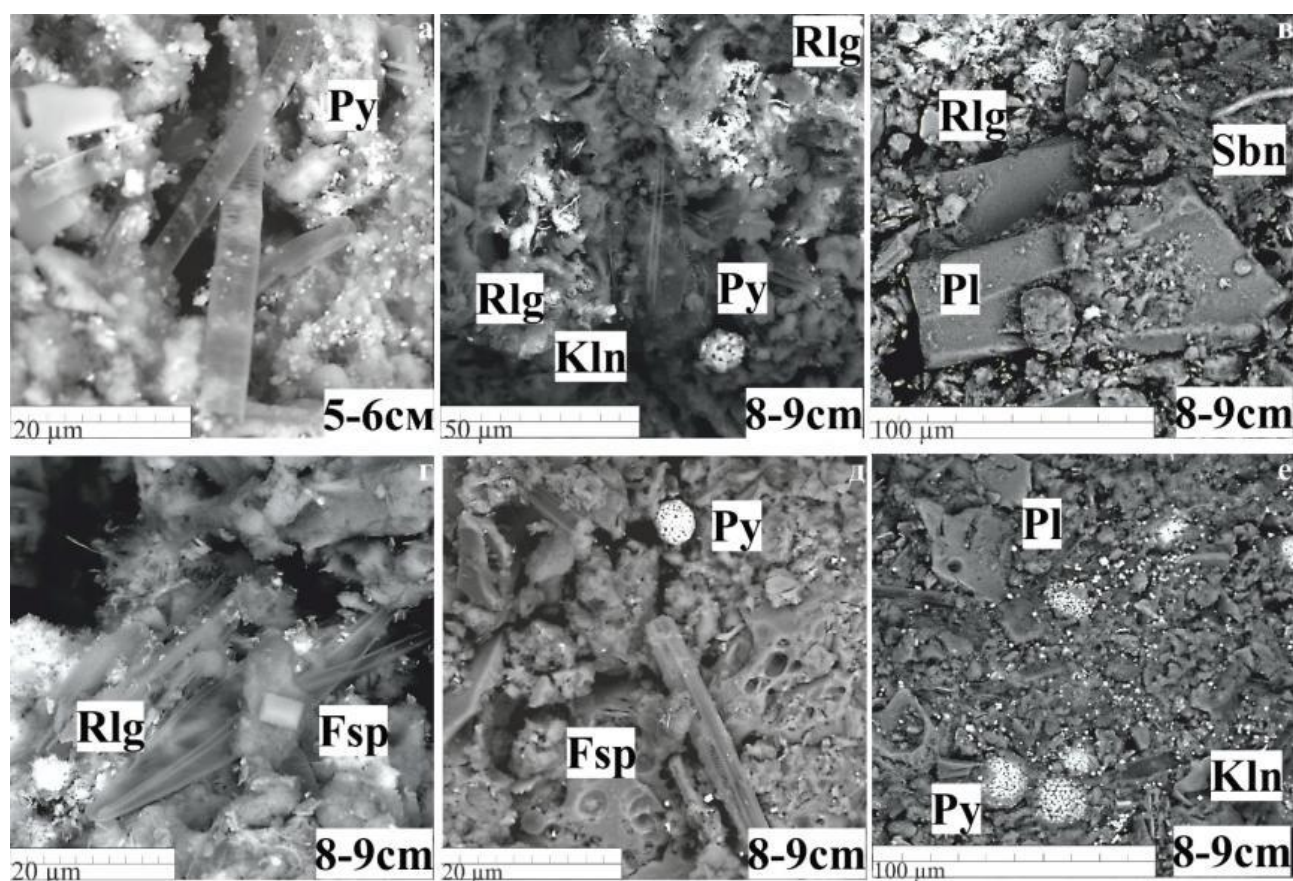


Рисунок 5.25. Минералы слоя С-1 осадка IV озера оз. Фумарольное. Fsp – калиевый полевой шпат; Kln – каолинит; Pl – плагиоклаз; Py – пирит; Rlg – реальгар; Sbn – стибнит. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

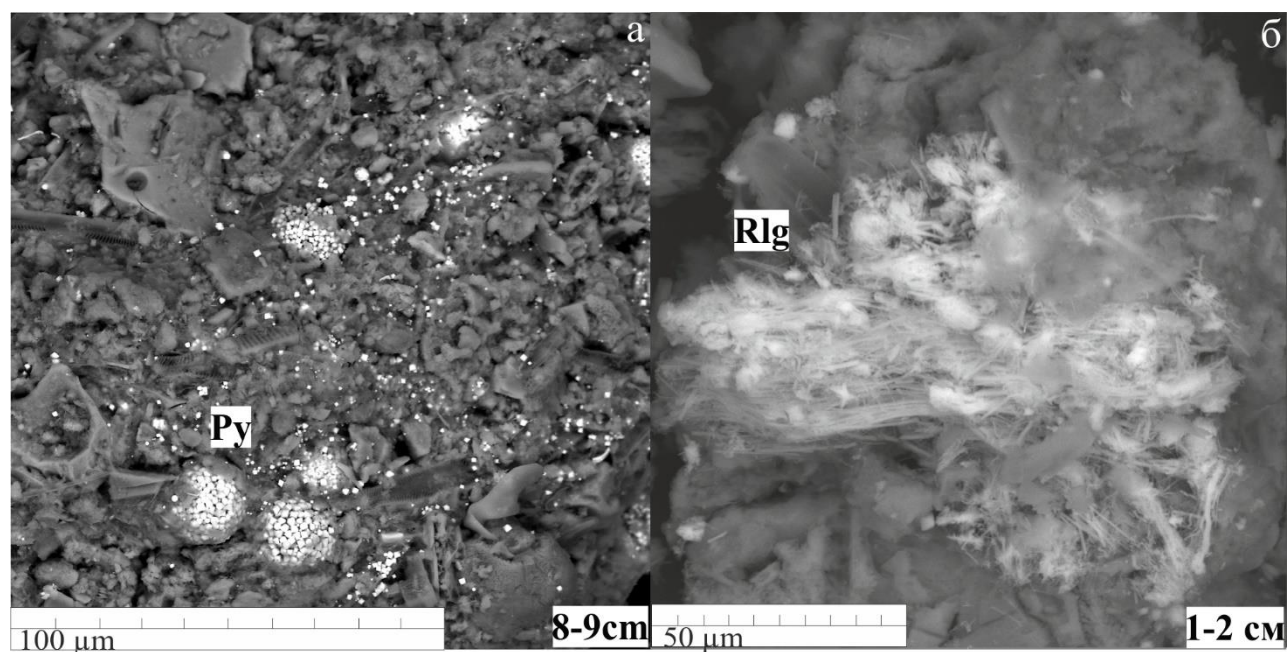


Рисунок 5.26. Фромбоидальный пирит и сульфиды мышьяка в слое С-1 осадка IV озера оз. Фумарольное. а — фрамбоиды пирита (Py) и створки диатомовых водорослей в каолинит-сметитовой массе; б — сульфиды As (Rlg). Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

встречаются небольшие обособления кальцита (рисунок 5.27б), это единственное место в колонке, где установлен карбонат.

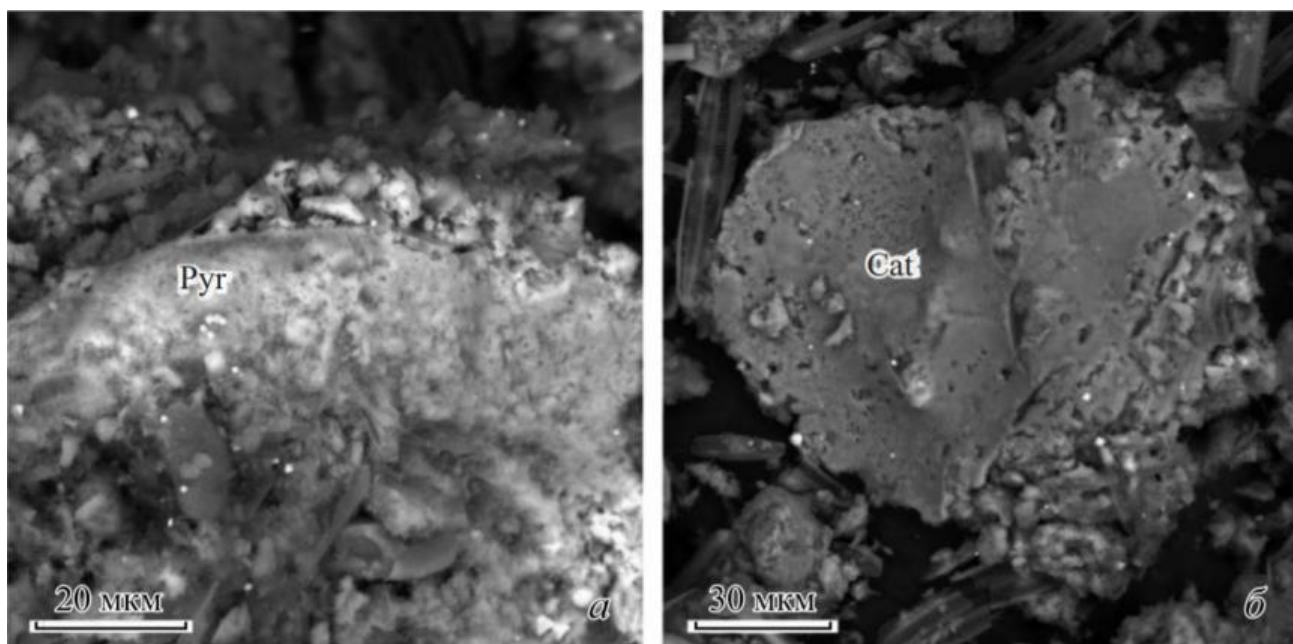


Рисунок 5.27. Минералы донных отложений IV озера оз. Фумарольное, слой С-3, а — натечный пирит (Pyg) с повышенным содержанием As и Sb в слое; б — кальцит (Cat). Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

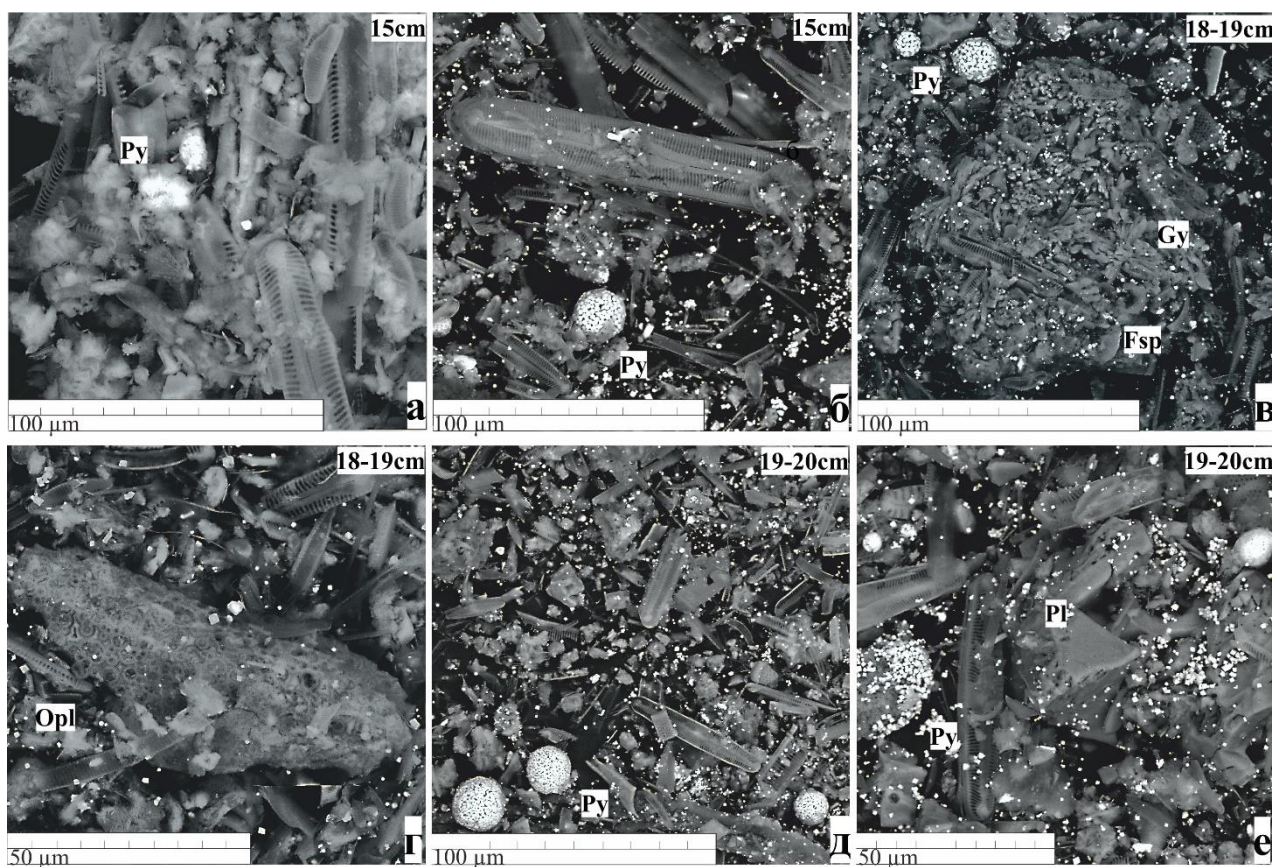


Рисунок 5.28. Минералы слоя С-3 С-3.1 осадка IV озера оз. Фумарольное. Условные обозначения см. рис. 5.26. Gy – гипс. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Ниже на большом интервале распространены сульфиды As, их выделения подобны тем, что наблюдаются в верхней части колонки. Выделения сульфидов As очень тонкие и мелкие, что ограничило число достоверных анализов (таблица 8). Судя по соотношению As и S, можно предположить, что среди этих сульфидов присутствует реальгар. Наличие других элементов в анализе объясняется малыми размерами частиц и захватом электронным пучком элементов из окружающих минералов. В слое 3.1 большое количество диатомовых и фрамбоидального пирита, (рисунок 5.28а), в нижней части слоя развит гипс (рисунок 5.28в), а также встречаются опаловидные образования (рисунок 5.28 г).

На границе слоев С-3.1 и С-4, обнаружено много «скорлупок». Нижняя и верхняя части «скорлупок» сложены створками диатомей. Между створками и опалом расположен слой фрамбоидального пирита (рисунок 5.29).

Фрамбоидальный пирит, в отличие от натечного, как правило, не содержит примеси Sb и As, хотя встречаются отдельные фрамбоиды, в которых содержание As заметно выше (таблица 8, пирит II). В слое 4 происходит уменьшение концентрации минералов группы смектита, каолинита и увеличивается содержание плагиоклаза, незначительно - кварца, резко понижается содержание пирита. Слой С-6, лежащий ниже пирокластического слоя С-5 более всего по составу близок слою С-3, но содержит большее количество обломков и минералов вулканических пород.

Таблица 8. Содержание As и Sb в натечном пирите

Минерал	Образец	Si	Fe	Sb	As	S	O	Сумма
Реальгар	1-1	0.22	0.19	Н.о.	65	28.5	1.26	95.2
»	1-2	0.28	0.24	То же	66.5	29.3	1.41	97.8
»	1-3	0.22	0.33	»»	64.2	28.2	1.24	94.2
Антимонит	2-1	1.59	Н.о.	66.1	2.37	26.9	6.27	103.4
»	2-2	0.25	0.6	70.6	1.47	27.6	1.37	101.9
»	2-3	0.65	0.86	60.8	3.64	25.8	3.6	95.4
ПиритI	3-1	0.33	42.8	1.02	1.78	49.7	Н.о.	95.6
То же	3-2	0.21	43.6	1.14	1.72	50.4	То же	97.2
ПиритII	4-1	0.39	44.4	Н.о.	Н.о.	51.7	3.42	100
То же	4-2	0.41	42.5	То же	1.05	49.8	3.79	97.6
»»	4-3	0.16	45.9	»»	Н.о.	53.8	Н.о.	99.8
»»	4-4	Н.о.	46.1	»»	То же	53.3	То же	99.4
»»	4-5	0.34	44.3	»»	0.62	48.8	3.34	97.5
ПиритIII	5-1	0.5	45.3	»»	Н.о.	53.8	Н.о.	99.6
То же	5-2	0.35	44.3	»»	То же	53.4	То же	98.1
»»	5-3	Н.о.	45.8	»»	»»	53.2	»»	99
»»	5-4	0.23	46.2	»»	»»	52.7	»»	99.2

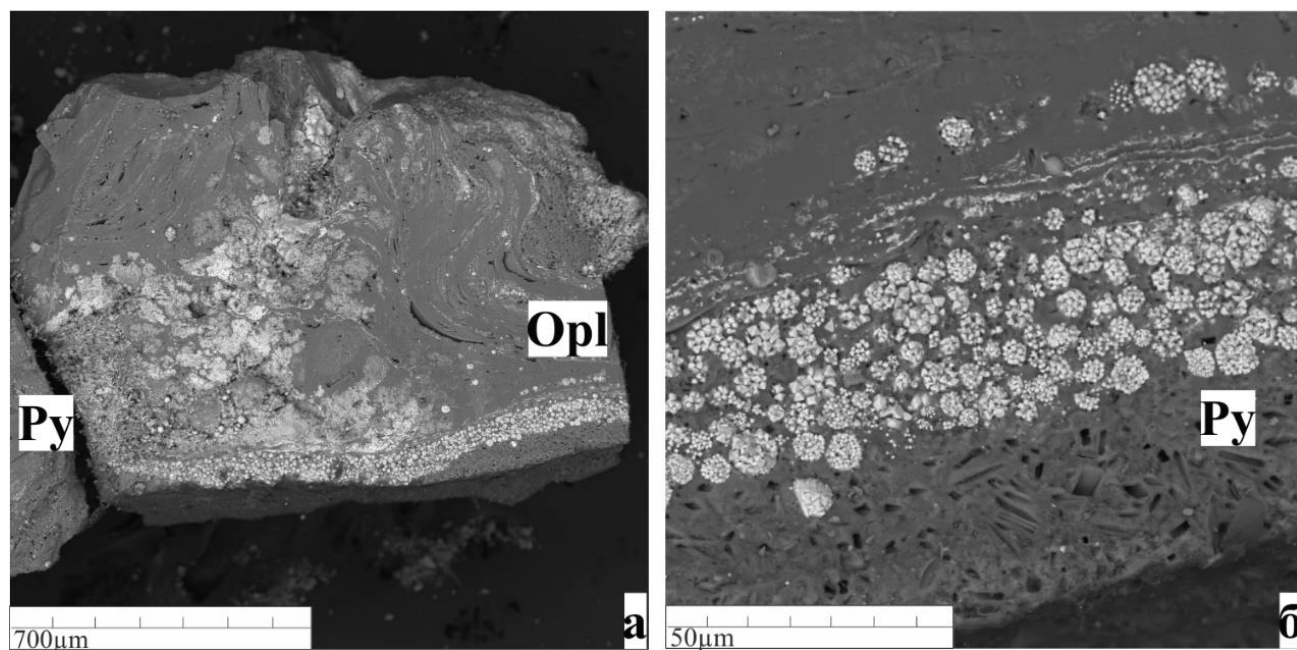


Рисунок 5.29. Граница слоев С-3.1 и С-4. Черная скорлупка опала (Opl), обнаружена на глубине 20 см в разрезе осадков оз. Фумарольного. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

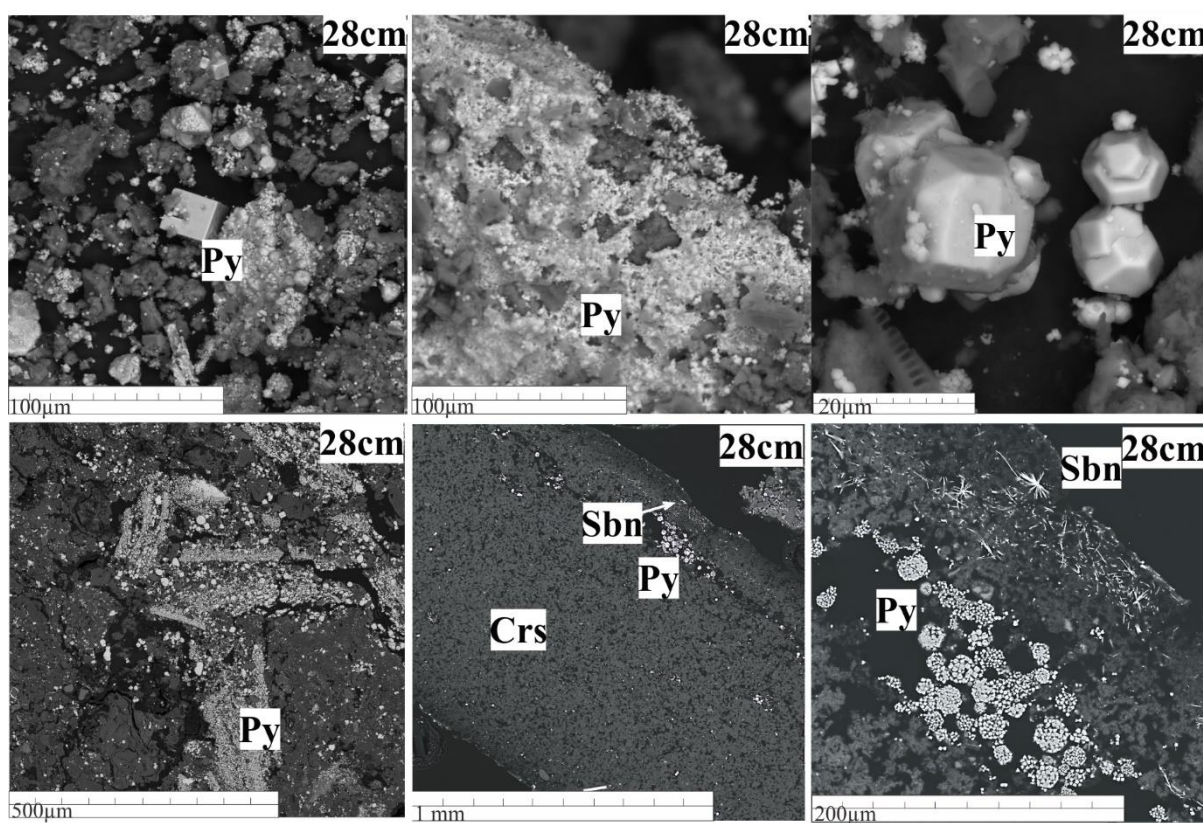


Рисунок 5.30. Минералы в слоях С-6 и С-6.1 донных отложений IV озера оз. Фумарольное, по данным СЭМ. Условные обозначения см. рис. 5.26. Crs – кристобалит. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Слой С-6 по составу (рисунок 5.24) сходен со слоем С-3.1 и характеризуется примерно одинаковым соотношением смектита и каолинита, большим количеством пирита и незначительным — цеолитов и обломочного материала (кварца, плагиоклаза). В отличие от слоя С-3.1, он содержит много антимонита. Рентгенофазовым анализом минерал не распознается, но легко устанавливается с помощью СЭМ. Игольчатые выделения антимонита размером не более 20 мкм в длину, иногда образующие сферолиты, в большом количестве развиты в плотном глинистом осадке (рисунок 5.30). Помимо обломков вулканических пород и минералов в осадке присутствует фрамбоидальный пирит и створки диатомовых водорослей, а также пирит кубической и пентагондодекаэдрической формы (рисунок 5.30). Слой С-6.1 очень схож по составу со слоем С-6, но не содержит антимонита.

Под слоем С-5 обнаружены плотные пластинчатые выделения, состоящие из кристобалита и натроалунита (рисунок 5.31). Местами в пластинах кристобалита встречаются включения антимонита и фрамбоиды пирита (рисунки 5.30, 5.31).

Основу слоев С-6.2 и С-6.3 составляет смектит, доминирующий над всеми другими минералами (рисунок 5.24). Слой С-6.2 состоит из плотного глинистого смектитового осадка с большим количеством ярозита и пирита. Пирит встречается в виде натечных корок, отдельных шарообразных выделений и кристаллов кубического и куб-октаэдрического габитуса размером до 20 мкм. Кристаллы пирита не содержат Sb и As (таблица 8, пирит III). В осадке также присутствуют обломки вулканических пород и минералов, главным образом калиевого полевого шпата и плагиоклаза.

Лежащий ниже слой С-7 (рисунок 5.32) также сложен преимущественно смектитом, ярозитом и гипсом, с незначительным количеством пирита и каолинита. К-Na-ярозит представлен шарообразными выделениями (рисунок 5.32г) очень похожими на выделения натечного пирита, вероятно, это результат замещения. Однако, в веществе сохранился пирит в виде кристаллов (рисунок 5.32в). Гипса в осадке достаточно много, он встречается как в виде крупных (длиной до 200 мкм) хорошо ограненных кристаллов, так и в виде удлиненных выделений неправильной формы (рисунок 5.32а, в).

Минеральный состав тефровых слоев С-2 и С-5. Тефрохронологические исследования.

Особое внимание привлекают слои С-2 и С-5, которые сложены тефрой – материалом отличным от слоев, представленных преимущественно глинистым материалом. В веществе слоев доминируют обломки плагиоклазовых пород (рисунок 5.33), часто со значительным количеством титаномагнетита. Наблюдаются крупные (200—300 мкм) кристаллы пироксена с округлыми, оплавленными краями (рисунок 5.33д), а также встречены единичные зерна,

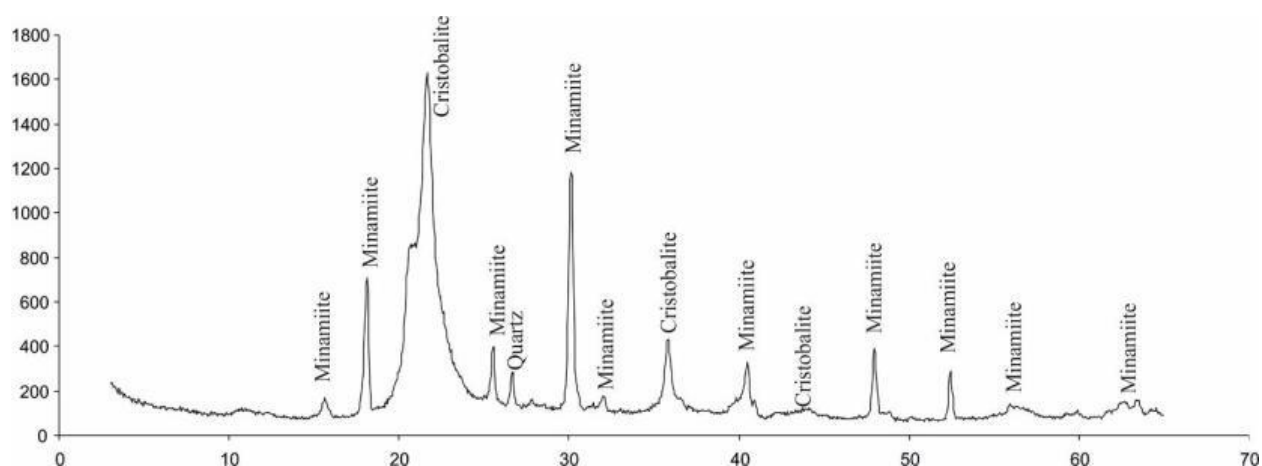


Рисунок 5.31 Рентгенофазовый анализ пластины, обнаруженной на интервале глубин 9 – 12 см, в керне донных отложений IV озера Фумарольное.

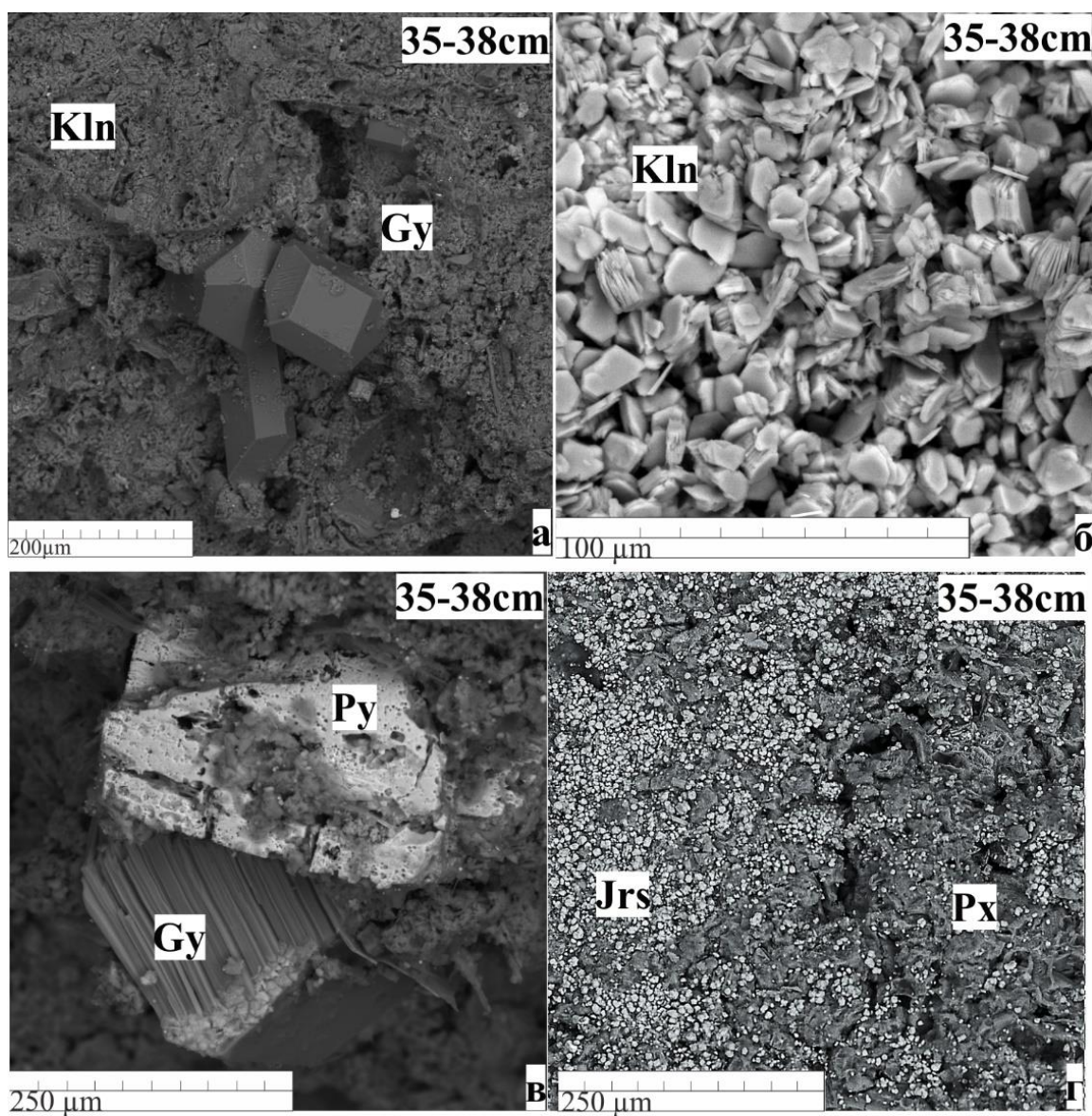


Рисунок 5.32 Минералы слоев C-7 донных отложений IV озера оз. Фумарольное, по данным СЭМ. Условные обозначения см. рис. 5.26. Jrs – ярозит. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

имеющие в своем составе до 45% Мо и 16% Ni (рисунок 5.33з). Некоторые обломки плагиоклазовых пород одеты в рубашку натечного пирита (рисунок 5.33и). В осадке также установлено значительное количество фрамбоидального пирита, немного створок диатомовых водорослей, смектита, каолинита и цеолита.

Размер пирокластических частичек в слоях С-2 и С-5 варьирует от 0.5 до 2 мм, (рисунок 5.34), что позволяет отнести их к пеплам [Гирина, 1998], состоящим преимущественно из псаммитовых частиц. Частицы пепла, как слоя С-2, так и слоя С-5 имеют преимущественно неровную, зазубренную с изогнутыми сторонами и острыми краями форму и характеризуются сильнопористой или пенистой текстурой с размерами пор до 1 мм.

Химический анализ валовых проб тефровых слоев представлен в таблице 9. Согласно петрохимическим валовому составу пепел слоя С-2, как и слоя С-5 относится умеренно-калиевым, базальтам-андезибазальтам толеитовой серии, (рисунок 5.35). При этом по содержаниям некоторых химических компонентов слои С-2 и С-5 сильно различаются. Наиболее сильные различия выявлены для K_2O (1.43 % в слое С-2 и 0.7% в слое С-5), MnO (0.16% в слое С-2 и 0.06% в слое С-5), P_2O_5 (0.22 % в слое С-2 и 0.07% в слое С-5), а также для CaO и MgO , содержание которых в слое С-2 в 2 и 2,5 раза выше по сравнению со слоем С-5.

По данным анализов СЭМ частицы пепла представлены субфенокристаллами и микролитами плагиоклаза, пироксена, титаномагнетита, амфибола, кварца и стеклом базиса пород (рисунок 5.36). Анализ минералов и стекол был выполнен для 26 частиц пеплов, отобранных в равном количестве из слоя С-2 и С-5.

Плагиоклаз. Химический состав субфенокристаллов и микролитов плагиоклаза в слое С-2 с размерами частиц меньше 150 микрон, изменяется в пределах Ap_{60-74} со средним значением Ap_{64} , (таблица № 10) и соответствуют лабрадору-битовниту (рисунок 5. 37).

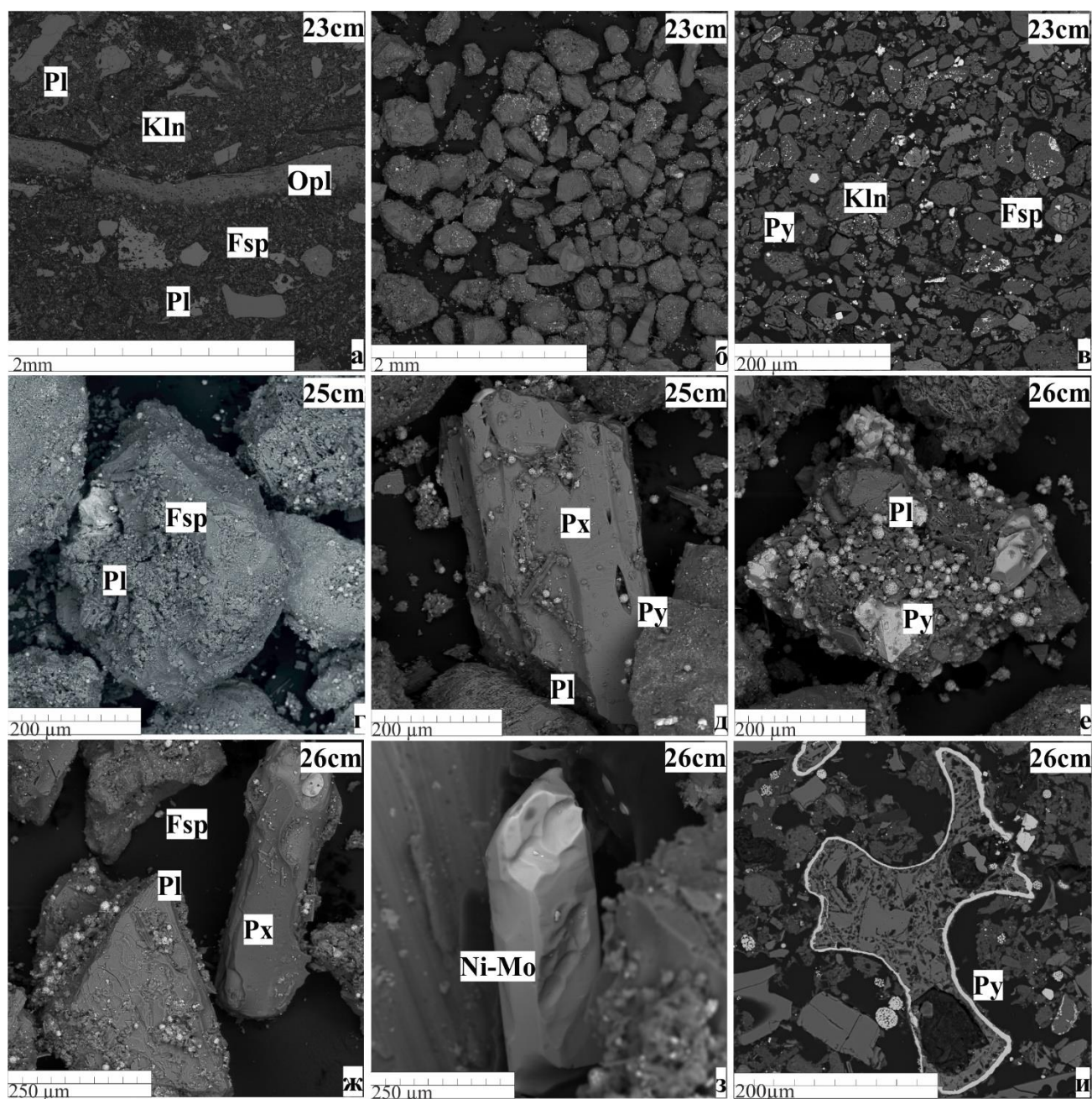


Рисунок 5.33. Минералы пирокластических слоев донных отложений IV озера оз. Фумарольное, по данным СЭМ. Условные обозначения см. рис. 5.26; Px – пироксен; Opl – опал, Ni-Mo- частица, содержащая в своем составе до 45% Mo и 16% Ni.

Состав субфенокристаллов и микролитов плагиоклаза в слое С-5 варьирует в пределах An_{56-71} со средним значением An_{63} и явном преобладании плагиоклазов среднего состава основными (таблица 11), в отличие от слоя С-2, где плагиоклазы основного и среднего состава наблюдаются в равном количестве. По химическому составу плагиоклазы на диаграмме Ab-Ort-An расположены в зоне андезин, лабрадор, битовнит (рисунок 5. 37).

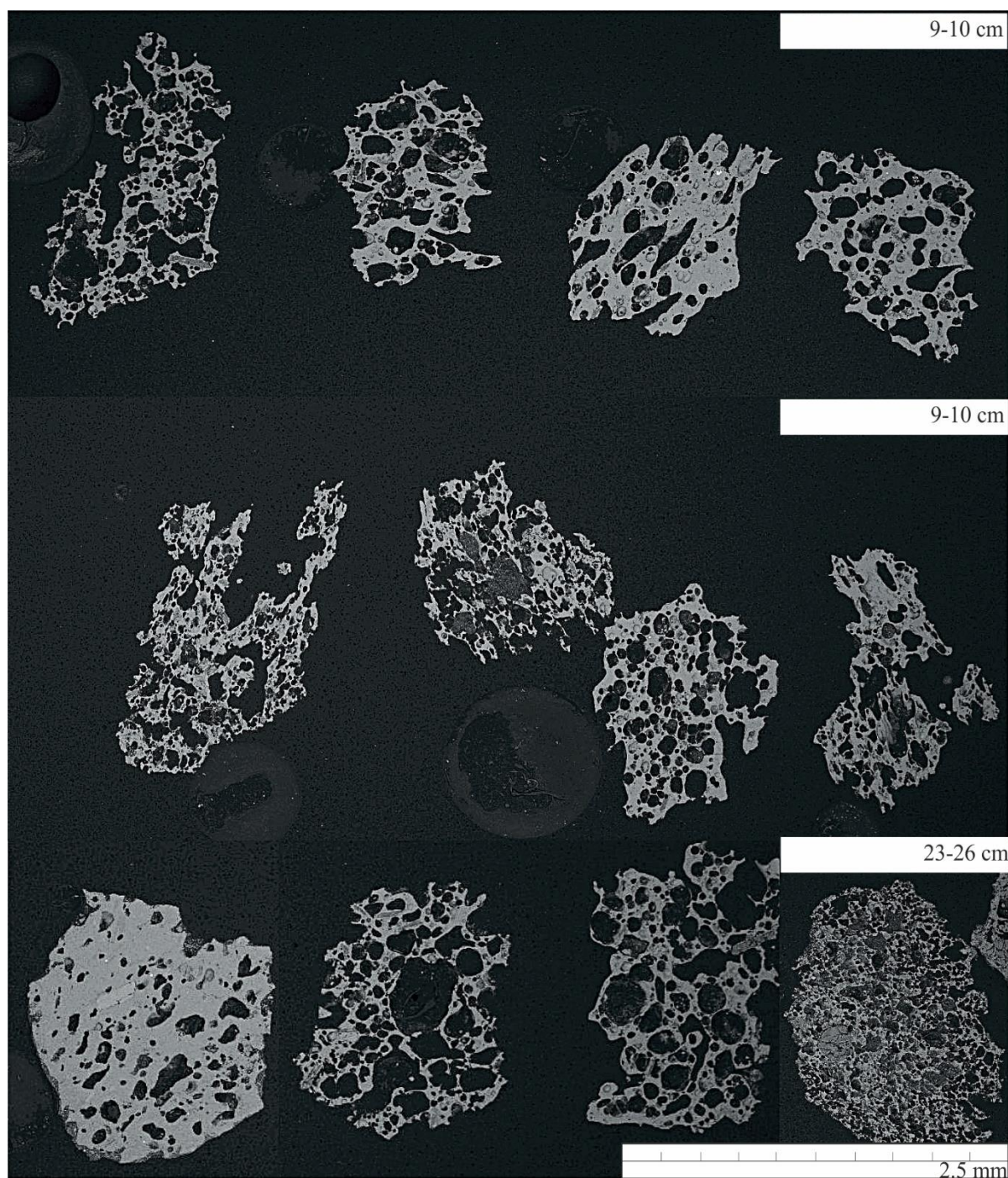


Рисунок 5.34. Общий вид пепловых частиц слоя С-2 (9-10 см) и слоя С-5 (23-26 см) донных отложений IV озера оз. Фумарольное. В правом верхнем углу фото указана глубина опробования.

Таблица 9. Химический состав пепловых слоев донных отложений IV озера озера Фумарольное С-2 (9-10 см) и С-5 (23-26 см).

Макрокомпоненты, %		Макрокомпоненты, %	
<i>Горизонт (9-10 см)</i>		<i>Горизонт (23-26 см)</i>	
SiO₂	52.80	SiO₂	52.02
TiO₂	1.16	TiO₂	1.24

Макрокомпоненты, %		Макрокомпоненты, %	
Al₂O₃	16.69	Al₂O₃	20.33
Fe₂O₃	10.04	Fe₂O₃	7.24
MnO	0.16	MnO	0.06
MgO	2.93	MgO	1.18
CaO	6.62	CaO	3.95
Na₂O	2.96	Na₂O	2.35
K₂O	1.43	K₂O	0.70
P₂O₅	0.22	P₂O₅	0.07
BaO	0.04	BaO	0.05
SO₃	0.22	SO₃	0.28
V₂O₅	0.04	V₂O₅	0.03
Cr₂O₃	<0.01	Cr₂O₃	<0.01
NiO	<0.01	NiO	<0.01
LOI	4.59	LOI	10.25
SUM	99.91	SUM	99.75

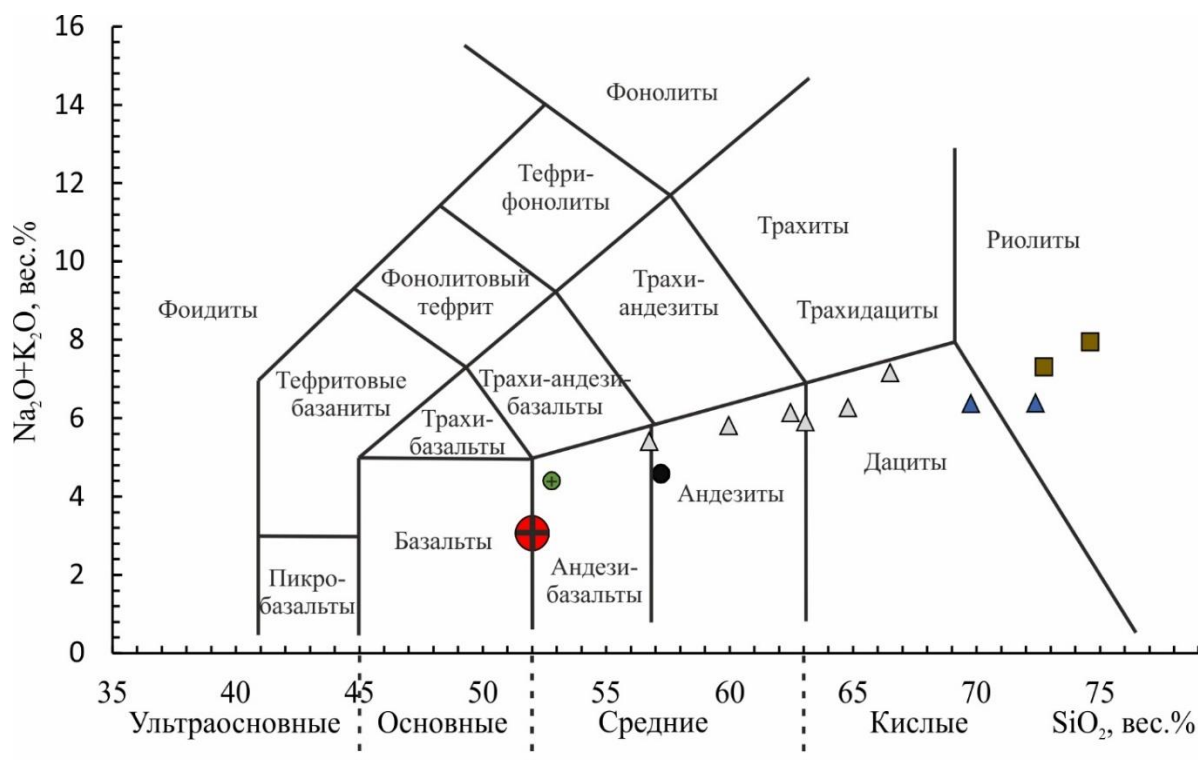


Рисунок 5.35. Классификационные диаграммы, построенные для валовых составов тефровых слоев донных отложений IV озера Фумарольное, а также пеплов вулканов, найденных в толще торфяниках Узона за последние 2000 лет по данным [Брайцева, 1985; Базанова, 2005]: коричневые квадраты (Опала – 541 г.); синие треугольники (Ксудач – 133 г.); серые треугольники (Шивелуч – извержения за последние 2500 лет); черный круг (Авача – 264 г.). Тефра из IV озера Фумарольное: красный круг- интервал 26 см (С-5); зеленый круг- интервал 10 см (С-2). Линиями разграничены поля составов магм [Le Bas et al., 1986].

Пироксен в слоях С-2 и С-5 представлен моноклинной разновидностью (таблица 12), с размерами субфенокристаллов, не превышающими 300 мкм (рисунок 5.36). Пироксены слоя С-2 представлены, по большей части, (клино)энстатитом состава $Wo_{3-4,1}En_{65-70}Fs_{26-31}$, также встречается пижонит ($Wo_{16-19}En_{51-54}Fs_{26-32}$) и в меньших количествах – авгит ($Wo_{21-27}En_{44-50}Fs_{27-28}$) (рисунок 5.38).

В слое С-5 преобладают пироксены, представленные пижонитом ($Wo_{7-19}En_{38-58}Fs_{23-47}$) и авгитом ($Wo_{31-41}En_{37-44}Fs_{17-26}$), в подчиненном количестве (рисунок 5.38) присутствует (клино)энстатит ($Wo_{3-4,6}En_{61-72}Fs_{24-34}$) (таблица 13).

Амфибол. Наибольшее количество субфенокристаллов амфибола обнаружено в слое С-2 и по составу он соответствует магнезиальной роговой обманке, в меньших количествах встречается ферровинчит и винчит. В слое С-5 амфиболы представлены ферровинчитом и винчитом (таблица 14).

Титаномагнетит встречается в виде микролитов и субфенокристаллов с размерами до 50 мкм с содержанием в своем составе TiO_2 до 20 %.

Стекла слоев С-2 и С-5 по петрохимическим характеристикам относятся низко-умеренно-калиевым андезитам толеитовой серии (рисунок 5.42). Содержание SiO_2 в стекле слоя С-2 варьирует незначительно в пределах 58% – 60% (таблица 15), среднее содержание SiO_2 составляет 59%, содержание Al_2O_3 изменяется от 12.6% до 17.33% (ср. содержание составляет 15.3%), FeO колеблется более широко в пределах от 6.64%-11.1% со средним значением 9%.

Также в стекле присутствуют CaO (5.5%-7.28%), Na_2O (3.27%-4.83%), K_2O (1.23%-1.79%), MgO (2.6%-3.8%), MnO (0.18% - 0.31%). Составы стекол на диаграмме Ab–Ort–An соответствуют андезину - лабрадору (рисунок 5.39).

Содержание SiO_2 в стекле слоя С-5 варьирует в пределах от 58% до 62% при среднем значении 59.8%, Al_2O_3 (14.71 %- 17.27%), содержание FeO колеблется в пределах 7,66%-9,47%, CaO - 5.93%-7.67%, Na_2O - 3.41%-4.29%, K_2O - 0.41%-1.61%, MgO - 1.79%-3.51%, MnO - 0.16% – 0.29% (таблица 16). Составы стекол на диаграмме Ab–Ort–An соответствуют андезину – лабрадору, но с меньшим содержанием ортоклаза, чем в стеклах слоя С-2 (рисунок 5.39).

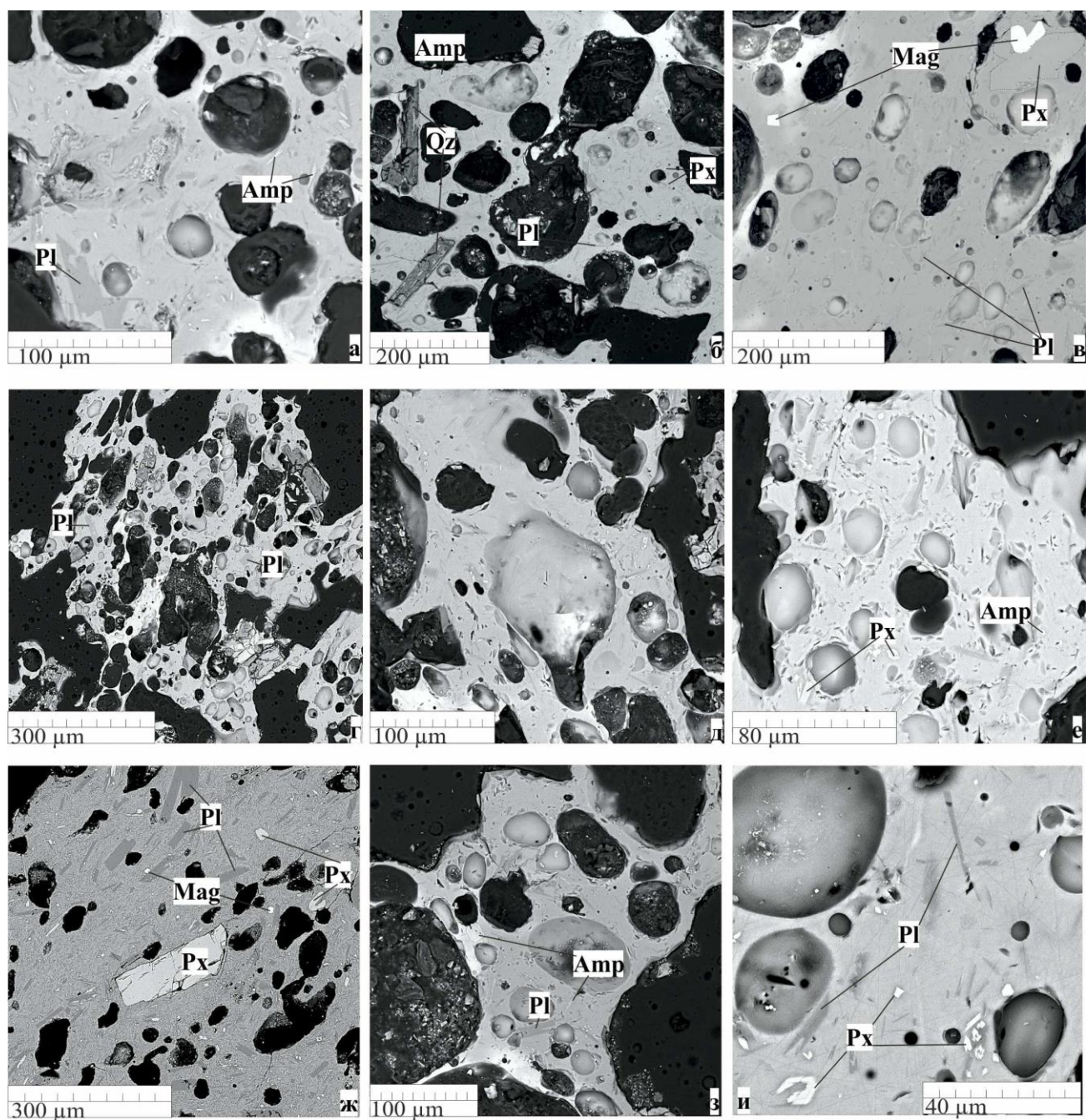


Рисунок 5.36. Минералы пепловых частиц слоев С-2 и С-5 из донных отложений IV озера оз. Фумарольное, по данным СЭМ.

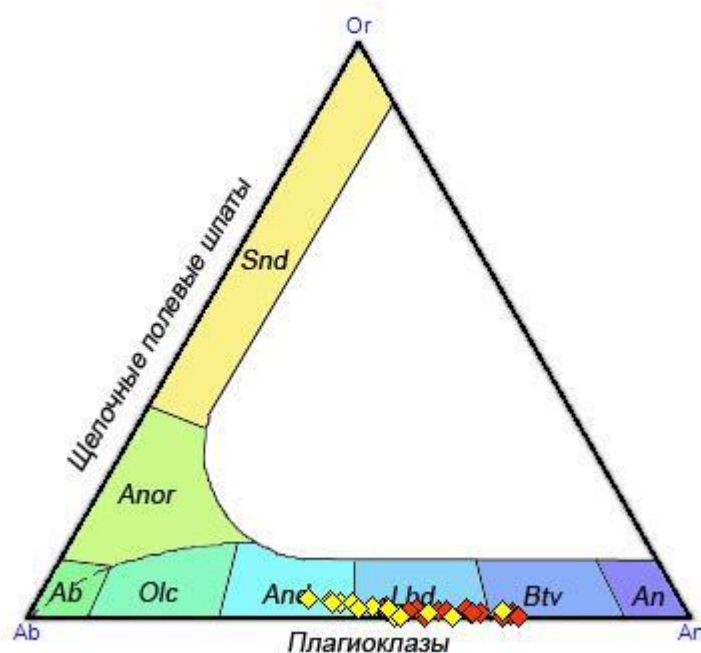


Рисунок 5.37. Диаграмма Ab–Or–An [Deer et al., 1992]. Составы полевых шпатов из слоя C-2 и C-5: Ab — альбит, An — анортит, Or — ортоклаз, And — андезин, Anor — анортоклаз, Btv — битовнит, Olc — олигоклаз, Lbd — лабрадор, Snd — санидин; красные ромбы — C-2, желтые ромбы — C-5.

Таблица 10. Химический состав плагиоклазов в слое C-2 (9-10 см).

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Ab	An	Ort
49.38		31.5	1.08		15.15	2.89		100	25.66	74.34	
49.53		31.55	1		14.86	2.96	0.1	100	26.34	73.08	0.59
49.63		31.5	0.98	0.09	14.76	2.97	0.07	100	26.58	73.01	0.41
50.23		31.15	1.05		14.45	3.11		100	28.03	71.97	
50.81		30.56	0.96		13.84	3.71	0.12	100	32.44	66.87	0.69
51.06		30.66	0.87		13.84	3.47	0.1	100	31.03	68.39	0.59
51.41		29.98	1.16	0.19	13.54	3.59	0.12	100	32.19	67.1	0.71
51.58		29.72	1.3		13.49	3.69	0.22	100	32.69	66.03	1.28
52.65		29.57	1.06		12.58	3.98	0.16	100	36.06	62.99	0.95
53.03		28.67	1.1	0.18	12.64	4.18	0.19	100	37.02	61.87	1.11
53.41	0.19	28.12	1.49	0.3	11.79	4.48	0.23	100	40.19	58.45	1.36
53.74		28.7	0.98	0.19	11.56	4.67	0.15	100	41.86	57.26	0.89
54.08		28.22	1.19		11.15	5.16	0.21	100	45.03	53.77	1.21
55.27		26.77	1.55	0.3	10.85	4.98	0.27	100	44.65	53.76	1.59
55.37		26.9	1.39	0.24	10.82	5.08	0.21	100	45.37	53.4	1.23
58.26		25.83	0.92		10.97	4.02		100	39.87	60.13	

Примечание: Анализы нормированы на 100 %. Миналы минералов рассчитаны в программе PetroExplorer. Ab — альбит, An — а нортит, Ort — ортоклаз.

Таблица 11. Состав плагиоклаза в слое С-5 (23-26 см)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Ab	An	Ort
49.66	31.18	0.99	0.2	14.86	3.15	0.16	100	27.47	71.61	0.92
52.29	29.56	0.84		13.27	4.04		100	35.52	64.48	
52.99	28.90	0.92		12.59	4.45	0.15	100	38.68	60.47	0.86
54.53	28.05	0.84		11.53	5.06		100	44.26	55.74	
55.07	27.40	1.21		10.95	4.96	0.21	100	44.49	54.27	1.24
55.49	27.12	1.06		10.69	5.36	0.29	100	46.78	51.56	1.67
56.14	26.71	1		10.28	5.62	0.24	100	49.05	49.58	1.38
56.49	26.23	1.23		10.00	5.64	0.41	100	49.32	48.32	2.36
56.66	26.54	0.81		9.66	5.91	0.43	100	51.25	46.29	2.45
57.10	26.46	0.69		9.27	6.01	0.47	100	52.53	44.77	2.70
57.45	26.07	0.79		9.29	5.96	0.44	100	52.36	45.10	2.54
57.99	25.88	0.63		8.56	6.38	0.55	100	55.61	41.23	3.15

Примечание. Анализы нормированы на 100 %. Миналы минералов рассчитаны в программе PetroExplorer. Ab — альбит, An — анортит, Ort — ортоклаз.

Таблица 12. Химический состав пироксенов, слой С-2 (9-10 см)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Enst	Fslt	Woll
Пижонит												
51.32	0.67	2.84	16.34	0.47	19.09	9.27			100	54.25	26.81	18.94
51.56	0.71	3.5	16.38	0.52	18.07	8.86	0.23	0.16	100	53.27	27.96	18.77
50.45	0.97	4.26	15.66	0.49	18.64	9.53			100	53.95	26.23	19.82
53.89	0.73	6.22	16.05	0.41	14.89	6.58	1.07	0.16	100	51.6	32.01	16.39
Авгит												
49.32	1.71	6.86	15.01	0.36	13.78	11.88	0.6	0.23	100	44.53	27.87	27.59
50.32	1.32	5.35	16.18	0.52	16.34	9.6	0.38		100	50.1	28.74	21.16
(Клино)энстатит												
52.73	0.41	1.76	19.09	0.48	23.46	2.07			100	65.29	30.56	4.14
53.61	0.26	1.27	17.67	0.59	24.78	1.82			100	68.2	28.2	3.6
52.45	0.39	1.69	19.35	0.6	23.36	2.16			100	64.69	31.01	4.3
53.89	0.19	0.77	18.32	0.59	24.42	1.82			100	67.2	29.2	3.6
54.52	0.2	1.64	16.29	0.46	25.16	1.7			100	70.32	26.27	3.41

Примечание. Анализы нормированы на 100 %. Миналы минералов рассчитаны в программе PetroExplorer. Enst — энстатит, Fslt — ферросилит, Woll — волластонит.

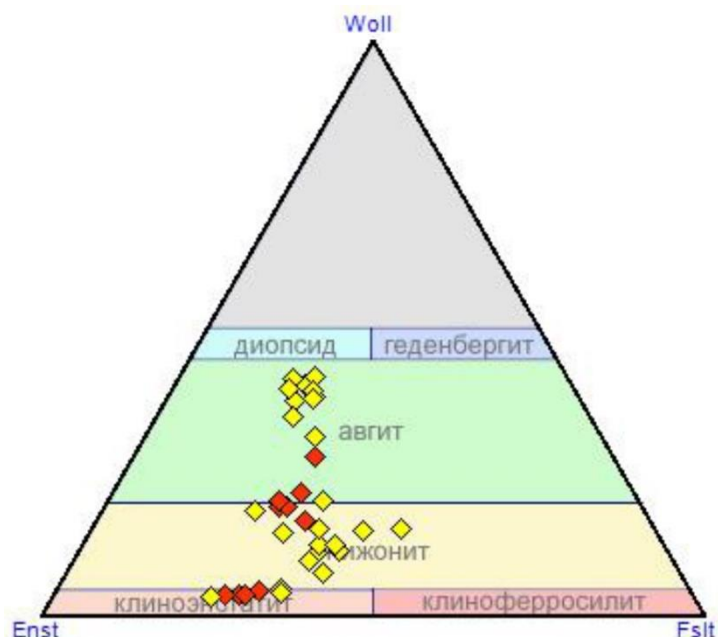


Рисунок 5.38. Классификационная диаграмма Ca-Mg-Fe пироксенов [Morimoto et al., 1988]. Распределение составов пироксенов из слоя С-2 и С-5 донных отложений IV озера Фумарольное. Красные ромбы — С-2, желтые ромбы — С-5.

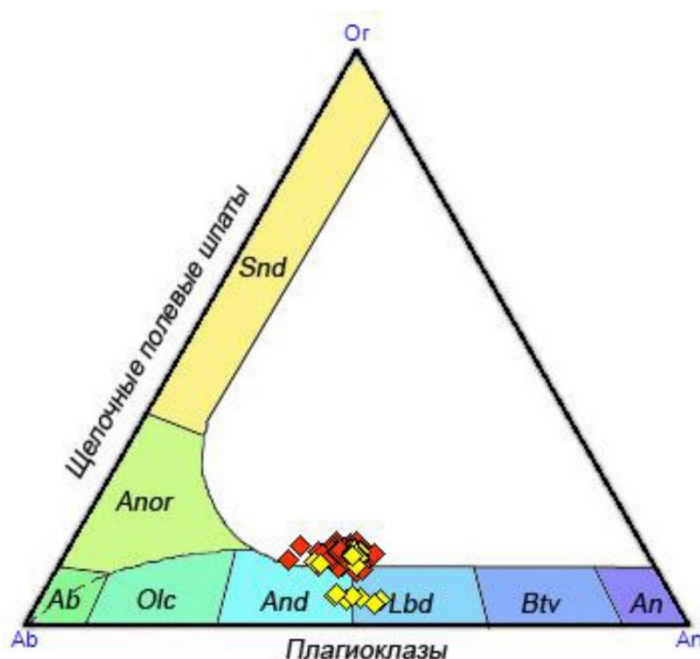


Рисунок 5.39. Диаграмма Ab-Or-An [Deer et al., 1992]. Составы стекол из слоя С-2 и С-5 донных отложений IV озера Фумарольное: Ab — альбит, An — анортит, Or — ортоклаз, And — андезин, Anor — анортоклаз, Btv — битовнит, Olc — олигоклаз, Lbd — лабрадор, Snd — санидин; красные ромбы — С-2, желтые ромбы — С-5.

Таблица 13. Химический состав пироксенов из слоя С-5 (23-26 см)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Enst	FsIt	Woll
					Пижонит							

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Enst	Fslt	Woll
51.76	0.69	2.16	21.24	0.89	18.06	5.2			100	52.78	36.3	10.92
50.79	0.89	2.66	19.19	0.75	16.21	9.5			100	47.36	32.7	19.95
51.65	0.56	2.1	21.27	0.82	17.82	5.79			100	51.83	36.06	12.1
53.36	0.43	1.95	20.67	0.84	18.23	4.29		0.23	100	54.6	36.16	9.24
51.62	0.74	2.71	20.1	0.69	17.03	6.98		0.12	100	46.2	40.19	13.61
53.9	0.38	1.58	16.63	1.24	19.07	6.75	0.3	0.15	100	56.16	29.55	14.29
51.88	0.32	0.41	24.03	0.88	18.92	3.56			100	53.73	39	7.27
51	0.7	1.32	24.33	0.85	14.94	6.87			100	43.93	41.55	14.52
50.26	0.54	1.22	27.25	1.01	12.78	6.95			100	38	47.15	14.85
51.43	0.42	0.97	23.77	0.89	17.17	5.35			100	49.26	39.71	11.03
51.35	0.48	1.27	22.99	0.89	17.18	5.83			100	49.41	38.54	12.05
52.22	0.72	4.13	13.87	0.46	19.97	8.63			100	58.37	23.5	18.13
Авгит												
51.42	0.6	1.97	12.06	0.38	14.04	19.53			100	40.05	19.91	40.04
51.53	0.6	2	10.79	0.4	14.52	20.16			100	41.15	17.8	41.06
50.43	1.24	3.6	11.68	0.64	12.62	19.3	0.5		100	37.78	20.7	41.52
52.77	0.48	1.6	11.86	0.43	14.82	17.79	0.26		100	42.95	19.99	37.06
51.21	0.59	1.56	13.55	0.56	13.79	18.53	0.23		100	39.39	22.57	38.04
51.56	0.47	1.47	13.07	0.5	13.76	18.96	0.22		100	39.31	21.76	38.93
48.75	1.62	7.33	14.07	0.52	13.4	13.57	0.58	0.17	100	42.75	26.13	31.12
50.21	0.89	3.36	13.23	0.48	13.7	17.87	0.26		100	40.01	22.47	37.51
50.51	1.05	3.68	12.5	0.39	15.2	16.4	0.27		100	44.42	21.14	34.44
50.73	0.72	3.26	10.93	0.31	14.86	18.97	0.2		100	42.7	18.12	39.18
(Клино)энстатит												
52.34	0.45	1.23	21.04	0.84	21.91	2.19			100	61.26	34.34	4.4
52.87	0.31	0.98	21.16	0.72	21.99	1.97			100	61.62	34.41	3.97
54.86	0.43	0.76	15.22	0.67	26.42	1.64			100	72.35	24.42	3.23

Примечание. Анализы нормированы на 100 %. Миналы минералов рассчитаны в программе PetroExplorer. Enst — энстатит, Fslt — ферросилит, Woll — волластонит.

Таблица 14. Химический состав амфиболов из слоев С-2 и С-5

Слой 2(9-10 см)									
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
54.79	1.01	13.84	9.05	0.21	7.31	7.78	3.18	0.84	Wnc
53.59	1.15	10.93	11	0.26	9.51	8.85	1.87	0.84	Wnc
57.46	1.39	12.08	11.61	0.27	3.77	6.41	3.21	1.45	Fwnc
57.79	1.37	14.61	9.61	0	3.21	6.28	3.32	1.55	Fwnc
51.42	1.31	13.66	14.22	0.36	4.13	8.57	3.06	1.03	Fwnc
53.18	1.31	10.47	11.59	0.31	9.02	9.46	1.6	1.06	Act
52.18	0.79	6.05	16.64	0.5	14.79	5.66	1.01	0.37	Mhbl
48.99	1.23	6.92	13.52	0.36	13.63	12.26	0.64	0.2	Mhbl
50.49	1.37	7.52	12.52	0.43	13.51	10.85	1.04	0.26	Mhbl
51.18	1.34	9.92	12.11	0.33	10.89	10.4	1.42	0.4	Mhbl
52.23	0.74	5.67	16.66	0.39	15.21	5.77	1	0.34	Mhbl
Слой 5 (23-26 см)									
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
55.51	0.92	11.19	12.14		8.58	7.33	1.94	0.38	Wnc
54.25	1.24	13.95	12.33	0.24	3.55	7.35	3.65	1.42	Fwnc
53.5	0.72	4.39	18.07	0.64	14.82	4.42	0.81	0.62	Cum

Примечание. Анализы нормированы на 100 %. Миналы минералов рассчитаны в программе PetroExplorer. Wnc — винчит, Fwnc — Ферровинчит, Act — актинолит, Mhbl — магнезиальная роговая обманка, Cum — куммингтонит.

Таблица 15. Химический состав вулканических стекол из слоя С-2 (9-10 см).

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма
60.17	1.22	15.37	8.15	0.2	2.81	5.5	4.48	1.79	0.31	100
59.01	1.31	15.4	8.98	0.18	3.21	6.24	3.82	1.56	0.29	100
59.07	1.26	15.22	9.22	0.18	3.07	6.5	3.68	1.48	0.24	100
59.6	1.33	15.32	8.73		2.99	6.17	3.96	1.58	0.24	100
59.25	1.18	15.81	8.68		3.15	6.48	3.65	1.47	0.33	100
58.41	1.09	17.33	7.66	0.19	2.85	7.28	3.97	1.23		100
59.39	1.17	15.62	8.87		3.03	6.36	4.02	1.44		100
58.88	1.09	15.56	8.9	0.31	3.26	6.54	3.65	1.42	0.29	100
59.63	1.25	15.33	8.33	0.28	2.87	6.06	4.32	1.68	0.24	100
58.65	1.06	16.1	8.46		3.6	7.14	3.76	1.23		100
59.47	1.24	15.24	8.98		3.16	6.27	3.91	1.45	0.29	100
59.17	1.33	15.77	8.43	0.23	2.67	6.22	4.23	1.63	0.33	100
59.01	1.29	16.31	8.21	0.2	2.79	6.59	3.96	1.28	0.37	100
59.13	1.2	15.67	8.8		2.97	6.42	3.92	1.42	0.26	100
58.82	1.34	14.67	9.74	0.2	3.2	6.38	3.7	1.66	0.31	100
59.11	1.38	14.84	9.8		3.05	6.26	3.57	1.72	0.26	100
58.75	1.29	14.68	10.35		3.21	6.49	3.49	1.73		100
58.72	1.2	15.92	9.11		2.86	6.88	3.79	1.43		100
59.13	1.56	12.6	11.11		3.84	6.47	3.46	1.42	0.3	100
58.69	1.26	15.12	9.24	0.24	3.18	6.54	3.74	1.54	0.35	100
59.08	1.33	15.3	9.29		3.18	6.36	3.69	1.53	0.23	100
58.93	1.18	15.42	9.21	0.26	3.26	6.55	3.61	1.58		100
59.11	1.29	15.65	9.04		2.98	6.63	3.78	1.52		100
59.66	1.42	14.91	9.17	0.23	2.97	5.86	3.66	1.75	0.29	100
59.78	1.38	15.05	9.05	0.2	2.85	5.92	3.74	1.73	0.29	100
60.58	1.43	15.05	8.76		2.9	5.97	3.27	1.68	0.34	100
59.12	1.29	15.01	9.4	0.18	3.12	5.95	3.85	1.71	0.29	100
58.92	1.28	15.08	9.53	0.22	3.06	6.27	3.73	1.68	0.24	100
59.17	1.25	15.33	9.36	0.23	3.35	6.29	3.44	1.51		100
58.8	1.34	14.95	9.57	0.26	3.38	6.2	3.6	1.62	0.27	100
59.43	1.22	15.32	8.78	0.25	3.37	6.05	3.74	1.47	0.28	100
58.98	1.16	15.36	9.25	0.2	3.21	6.41	3.42	1.54	0.36	100
60.27	1.22	15.61	7.93		3.09	6.19	4.23	1.47		100
59.55	1.3	15.06	9.56		3.13	6.08	3.62	1.6		100
59.61	1.31	15.17	9.07	0.19	3.14	6.12	3.41	1.63	0.26	100
58.91	1.18	14.95	9.58		3.13	6.58	3.66	1.59	0.27	100
60.15	1.19	15.47	8.42		3.28	6.02	3.85	1.63		100
59.37	1.2	15.3	8.86		3.26	6.27	3.87	1.57	0.32	100
59.48	1.19	15.32	8.75	0.25	3.17	6.22	3.79	1.6	0.24	100
60.05	1.15	15.37	8.41		3.48	5.8	3.97	1.5	0.26	100
59.31	1.31	14.86	9.54		3.07	6.29	3.68	1.57	0.37	100
58.3	1.3	15.15	9.94	0.24	3.34	6.78	3.42	1.53		100

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма а
59.89	1.16	15.75	7.64	0.18	3.47	5.57	4.83	1.49		100
58.66	1.26	15.29	9.31		3.51	6.96	3.48	1.43		100
59.25	1.11	15.41	9.02		3.14	6.32	3.95	1.5	0.29	100
58.9	1.23	15.45	9.22	0.2	3.22	6.69	3.64	1.44		100
59.18	1.3	15.3	8.8	0.2	3.2	6.3	3.91	1.51	0.29	100
59.22	1.2	15.19	8.92		3.27	6.41	3.9	1.55	0.34	100
58.7	1.12	16.77	7.75	0.23	2.77	6.87	4.24	1.33	0.24	100
58.81	1.2	16.06	8.38	0.26	3.09	6.36	4.09	1.46	0.29	100
59.46	1.22	15.35	8.9	0.28	3.33	6.36	3.67	1.43		100
58.88	1.32	15.24	9.27		3.26	6.6	3.64	1.51	0.29	100
58.52	1.31	15.34	9.66	0.2	3.3	6.67	3.42	1.58		100
58.79	1.31	15.11	9.89	0.25	3.13	6.76	3.31	1.45		100
58.65	1.22	15.6	9.48		3.11	6.82	3.67	1.46		100
58.53	1.3	15.36	9.5	0.2	2.94	6.66	3.87	1.54		100
58.38	1.25	15.36	9.56	0.3	3.09	6.76	3.84	1.47		100
58.63	1.3	15.07	9.6	0.2	3.45	6.73	3.48	1.53		100
58.73	1.2	15.81	8.76	0.23	3.02	6.77	3.85	1.54		100
58.64	1.2	16.15	8.72		3.11	6.92	3.76	1.41		100
59.36	1.21	15.23	9.39	0.19	3.1	6.33	3.59	1.62		100
59	1.29	15.02	9.61	0.23	3.19	6.59	3.54	1.53		100
58.95	1.35	15.26	9.53		3.24	6.8	3.29	1.48		100
58.91	1.35	15.24	9.31	0.2	3.18	6.3	3.58	1.57	0.35	100
58.97	1.13	15.16	9.48	0.2	3.14	6.5	3.59	1.49	0.35	100
58.59	1.22	15.4	9.32	0.24	3.13	6.64	3.67	1.49	0.3	100
58.41	1.19	15.63	9.27		3.03	6.91	3.72	1.56	0.29	100
59.27	1.3	15.16	8.96	0.27	3.29	6.53	3.67	1.55		100
60.23	0.97	16.99	6.64	0.24	3.2	6.06	4.28	1.29		100
59.78	1.15	15.38	8.3	0.21	3.53	6.3	3.63	1.47	0.25	100
59.34	1.15	15.71	8.49	0.25	3.29	6.05	3.95	1.45	0.25	100
59	1.3	15.4	8.84	0.25	3.26	6.24	3.79	1.56	0.25	100
59.55	1.19	15.52	8.52		3.34	6.46	3.83	1.48		100
60	1.19	15.52	8.3		3.15	6.16	3.77	1.49	0.3	100
59.91	1.25	15.26	8.78		3.19	6.14	3.82	1.56		100
59.7	1.27	15.19	8.96		3.27	6.27	3.81	1.52		100
59.47	1.18	15.32	8.8	0.22	3.28	6.23	3.83	1.58		100
59.75	1.31	15.29	8.95		3.3	6.11	3.7	1.59		100
58.94	1.22	14.98	9.47	0.26	3.26	6.44	3.61	1.55	0.26	100

Примечание. Анализы нормированы на 100 %

Таблица 16. Химический состав вулканических стекол из слоя С - 5 (23-26 см)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма
58.74	1.26	15.08	9.46	0.2	3.06	6.59	3.68	1.61	0.26	100
58.81	1.26	15.13	9.47	0.16	3.19	6.53	3.59	1.6	0.26	100
59.07	1.25	15.22	9.34	0.21	3.18	6.45	3.41	1.52	0.23	100
58.39	1.19	15.63	9.27	0.2	3.08	6.92	3.74	1.49		100
59.29	1.21	15.23	9.21	0.2	3.31	6.46	3.51	1.48		100
59.31	1.21	15.55	8.95		3.24	6.7	3.62	1.42		100

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма
59.26	1.29	15.31	9.06	0.2	3.16	6.54	3.7	1.48		100
59.16	1.15	16.42	8.2		2.97	6.97	3.81	1.33		100
59.38	1.13	15.59	9.01	0.19	3.14	6.48	3.61	1.47		100
58.97	0.97	17.27	7.97		3.07	7.67	3.58	0.5		100
59.27	0.86	16.8	7.94		3.51	7.53	3.68	0.41		100
60.47	1.29	15.18	8.86	0.29	2.2	5.93	4.29	1.38		100
60.51	1.19	15.76	8.62		1.79	6.13	4.28	1.35	0.28	100
60.61	0.94	16.35	7.76	0.21	2.61	7.16	3.81	0.54		100
61.29	1.01	16.37	7.66		2.13	6.97	4.03	0.54		100
61.19	1.03	15.22	8.5	0.25	2.56	6.84	3.82	0.58		100
61.81	1.03	15.49	7.9	0.19	2.43	6.49	4.07	0.59		100
62.23	1.07	14.71	8.38		2.69	6.34	3.95	0.63		100

Примечание. Анализы нормированы на 100 %

Поскольку пеплопад является наиболее частым и наиболее распространенным вулканическим явлением, захватывающим обширные площади, а тефра при сильных извержениях может распространяться на тысячи километров от вулкана [Пономарева, 2010], определить принадлежность тефровых горизонтов к извержению того или иного вулкана представляется весьма нетривиальной задачей, включающей определение минерального и химического состава тефры, ее гранулометрического состава, проведение радиоуглеродного датирования и др. Не случайно, в вулканологии активно развивается направление – тефрохронология, предполагающая изучение закономерностей циклического развития вулканов на основе детального петрохимического, минералого-геохимического, изотопного и геохронологического исследования частиц тефры [Thorarinsson, 1944]. На основании изучения валового состава пепла можно также надежно идентифицировать отдельные горизонты, так как химический состав тефры различных геохимических серий от различных вулканов хорошо изучен и указывает на ее возможные источники [Пономарева, 2010].

В кальдере Узон в торфяном разрезе насчитывается до 40 прослоев голоценовых пеплопадов [Пономарева, 1990], половины из которых связана с близлежащими вулканами Крашенинникова, Кихпиньч, Тауншиц, Малый и Большой Семячик, а остальные с извержениями удаленных вулканов – Хангар, Ксудач, Опала, Шивелуч, Авача и др. (рисунок 5.40). Учитывая среднюю скорость осадконакопления донных отложений озера Фумарольное равную 0,2 мм/год, и предполагая равномерное осадконакопление в течении всего исследуемого интервала времени, изучаемый разрез озера (35 см) не превышает временной интервал в 2000 лет. За это время в кальдере Узон могут прослеживаются тефровые горизонты от следующих вулканов: Ксудач (0-133 г.), Опала (540 г.), Шивелуч (600-700 г.), возможно вулкан Авачинский (264 г.) и пеплопады близлежащих вулканов – Крашенинникова (150, 650,

750, 850, 1350, 1450 г.), Кихпиныч (450, 650, 1100, 1170, 1350, 1450 г.) и Малый Семячик (1540 г.) [Пономарева, 1990; Брайцева, 1985; Siebert L., 2011].

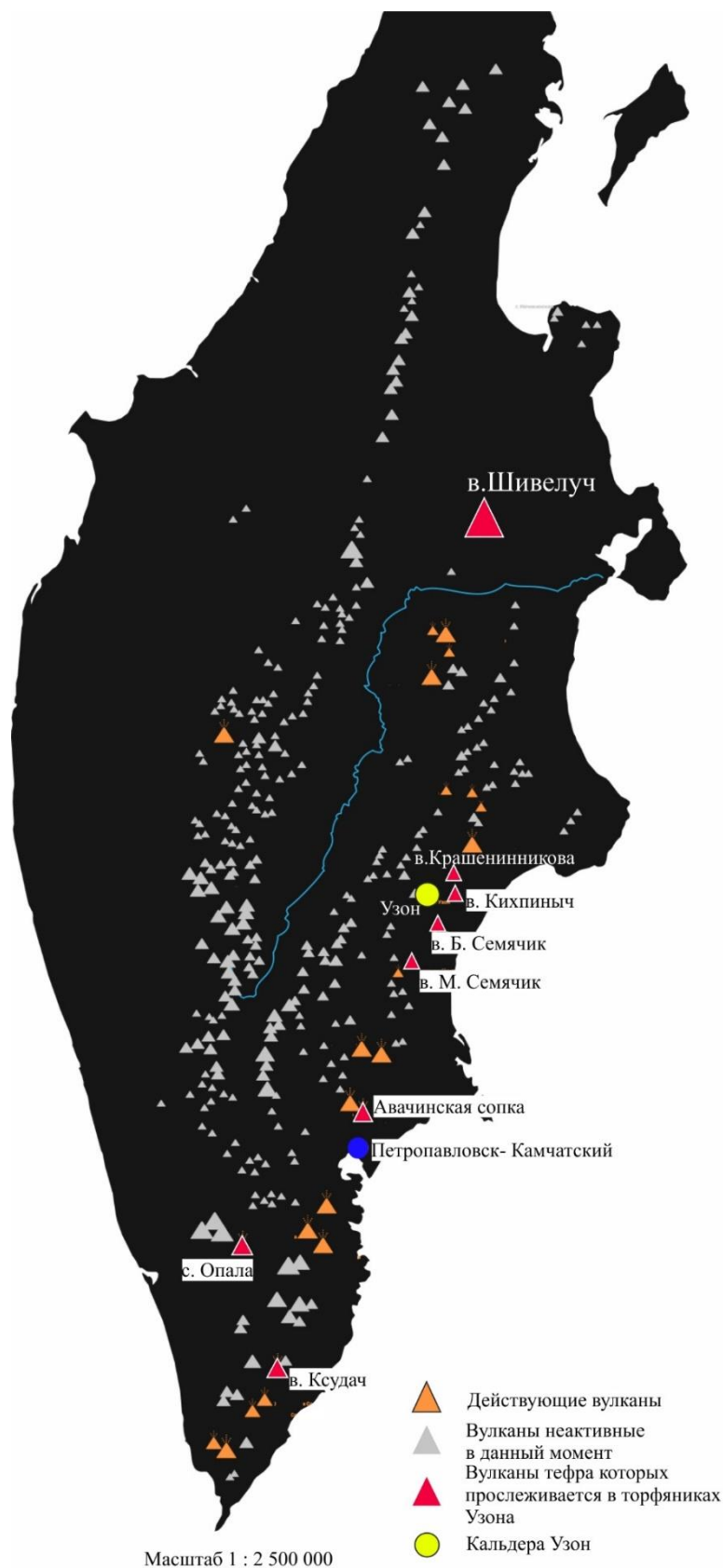


Рисунок 5.40. Схема вулканов Камчатки [<https://vulcanarium.com/vulkany-kamchatki/karta-vulkanov>] с изменениями.

При этом транзитная тефра удаленных вулканов может быть связана только с катастрофическими выбросами пирокластики объёмом свыше 1 км^3 [Пономарева, 1990].

Данные валового петрохимического состава тефры от извержений (за последние 2000 лет) вулканов Авачинский, Ксудач, Опала, Шивелуч были взяты из работ [Брайцева, 1985; Базанова, 2005]. А данные о петрохимическом составе стекол тефры перечисленных выше вулканов, а также вулканов М.Семячик (извержение 1540 г.), вулканов Тауншиц (извержение, произошедшее 8400 лет назад), Большой Семячик (извержение 560000 лет назад), Узон (извержения, происходившие за период 43000 – 278000 лет назад) из работы [Portnyagin et al., 2020]. К сожалению, не удалось найти в литературе петрохимический валовый состав пеплов или стекол вулкана Кихпиныч и Крашенинников за последние 2000 лет. Вместо этого использовались петрохимические составы стекол пеплов от извержения вулкана Кихпиныч, происходившего 4500 лет назад, а данные о стеклах пеплов от извержения вулкана Крашенинникова, происходившего 5500 лет назад.

Представленные на рисунке 5.35 классификационные диаграммы показывают, что тефра, обнаруженная в озере Фумарольное значительно отличается от пеплов далеких вулканов. Пеплы вулканов Опала, Шивелуч, Ксудач и Авачинский по классификационной диаграмме изменяются от риолитов до андезибазальтов, а SiO_2 варьирует от 57% (извержение вулкана Шивелуч, индекс извержения Ш5) до 78% (извержения вулкана Опала), в то время как содержание SiO_2 в пепловых слоях, обнаруженных в озере Фумарольное, составляет 52 - 53 %. При этом к толеитовой серии относятся только пеплы вулканов Авачинский, Шивелуч (серия Ш4), Ксудач (КС1) и тефра, обнаруженная в озере Фумарольное. По петрохимическим показателям пирокластические горизонты оз. Фумарольного ближе всего подходят к тефре вулканов Кихпиныч, Крашенинников – андезибазальтам толеитовой серии [Пономарева, 1990; Брайцева, 1985] с содержанием SiO_2 в пределах 50-55 %. Кроме этого, слой С-2 значительно отличается от слоя С-5 по общему содержанию K_2O и Na_2O . Содержание щелочей в слое С-2 превышает 4,5%, тогда, как в слое С-5 равно 3%. Также различаются и другие петрохимические показатели (таблица 10), что позволяет отнести пеплы этих слоев к извержениям разных вулканов, о чём также свидетельствуют составы плагиоклазов и пироксенов, отличающиеся для слоев С-2 и С-5.

Сравнение данных петрохимического состава стекол близлежащих и далеких вулканов за период времени значительно превышающий интервал в 2000 лет (рисунок 5.41) показывает, что по соотношению SiO_2 и K_2O ближе всего пеплы слоя С-2 и С-5 соответствуют пеплам вулканов М.Семячик, Авача, Ксудач, Шивелуч, Крашенинников и Кихпиныч, поэтому другие вулканы в дальнейшем не рассматривались. Если ограничиться временным интервалом в 2000 лет, то из классификационных диаграмм, представленных на рисунках 5.42, 5.43, 5.44, 5.45

видно, что пеплы вулканов Ксудач, Опала, Шивелуч не соотносятся с пепловыми слоями С-2 и С-5.

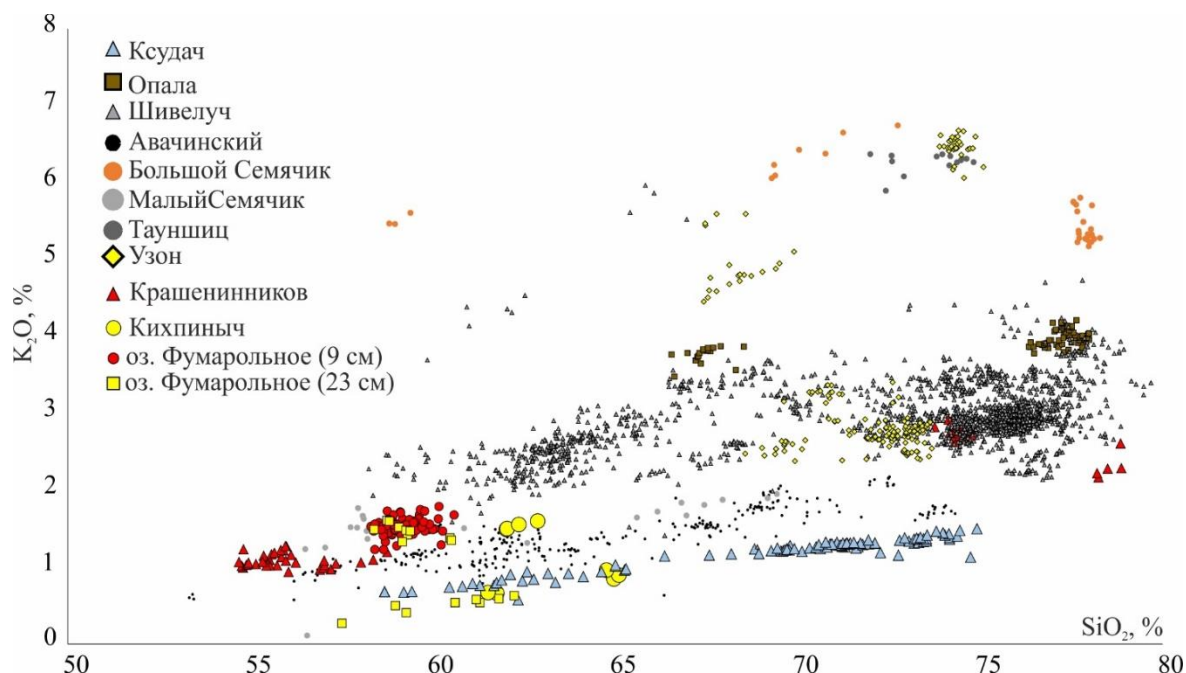


Рисунок 5.41. Содержания SiO_2 и K_2O построенные для стекол тефровых слоев донных отложений IV озера Фумарольное (слой С- 2 и С-5), а также пеплов вулканов далеких и ближних вулканов за последние 500 тысяч лет по данным [Portnyagin et al., 2020].

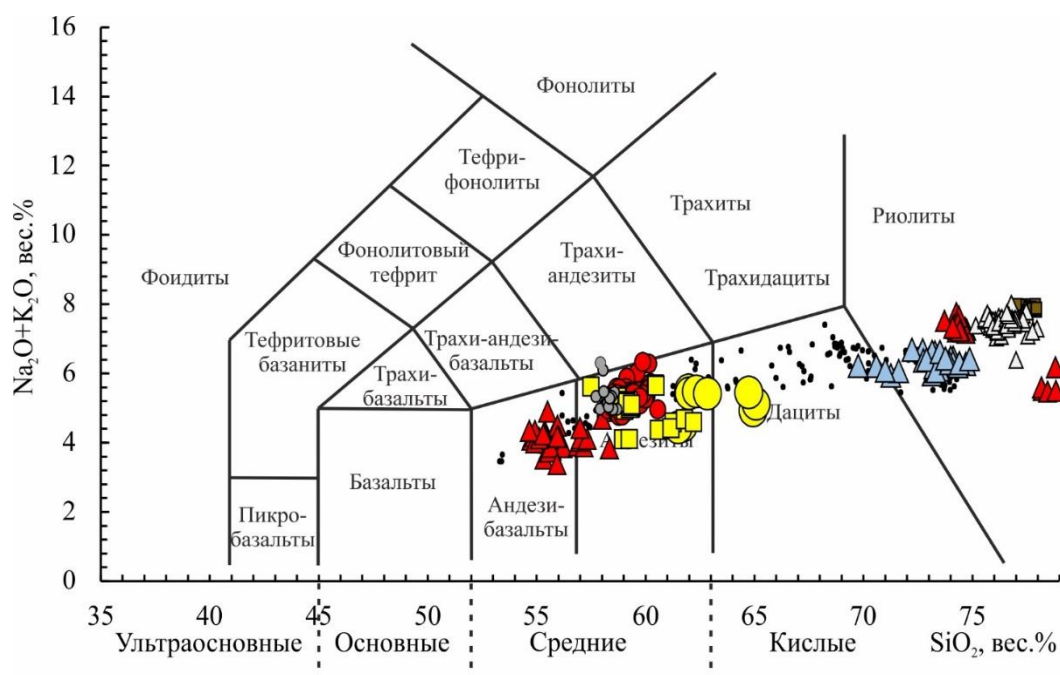


Рисунок 5.42. Классификационная диаграмма SiO_2 - $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, построенная для стекол тефровых горизонтов донных отложений IV озера Фумарольное (С- 2 и С-5), а также вулканических пеплов, найденных в толще торфяников Узона за последние 2000 лет, по данным [Portnyagin et al., 2020]. Условные обозначения см. рисунок 5.41. Линиями разграничены поля составов магм [Le Bas et al., 1986].

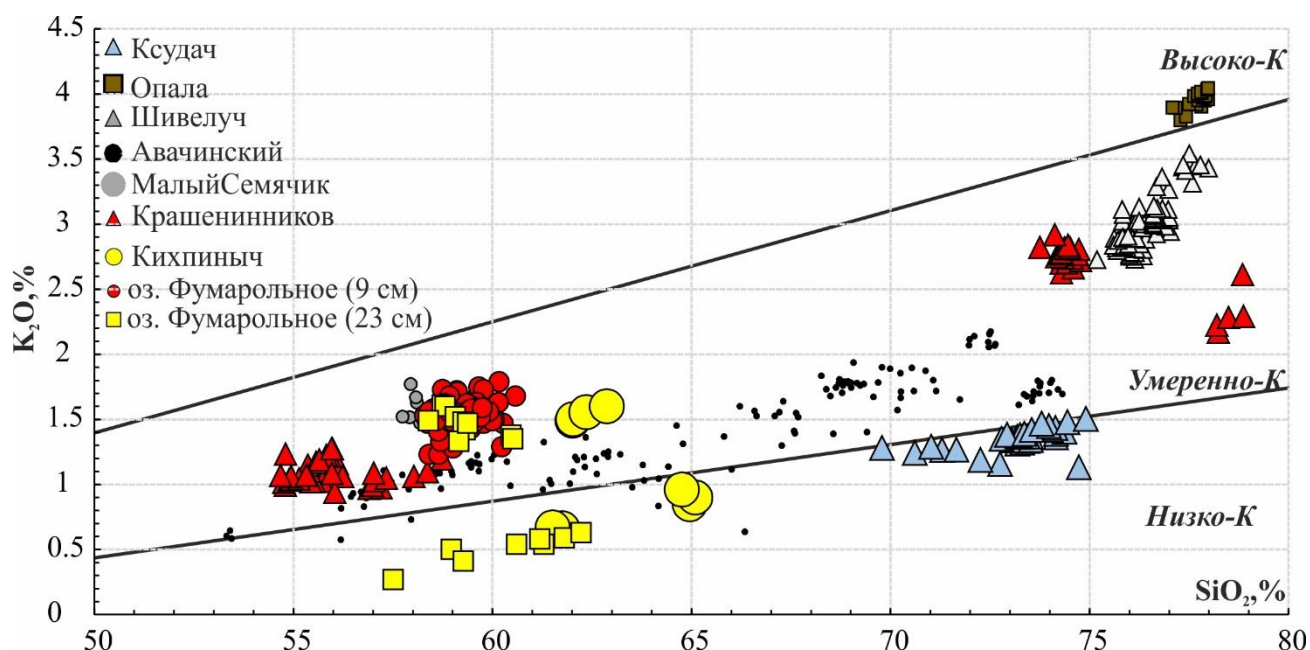


Рисунок 5.43. Классификационная диаграмма $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, построенная для стекол тефровых горизонтов донных отложений IV озера Фумарольное (С- 2 и С-5), а также вулканических пеплов, найденных в толще торфяников Узона за последние 2000 лет по данным [Portnyagin et al., 2020]. Условные обозначения см. рис. 5.41. Линиями разграничены поля составов низко-, умеренно- и высококалиевой серий магм островных дуг [Gill, 1981].

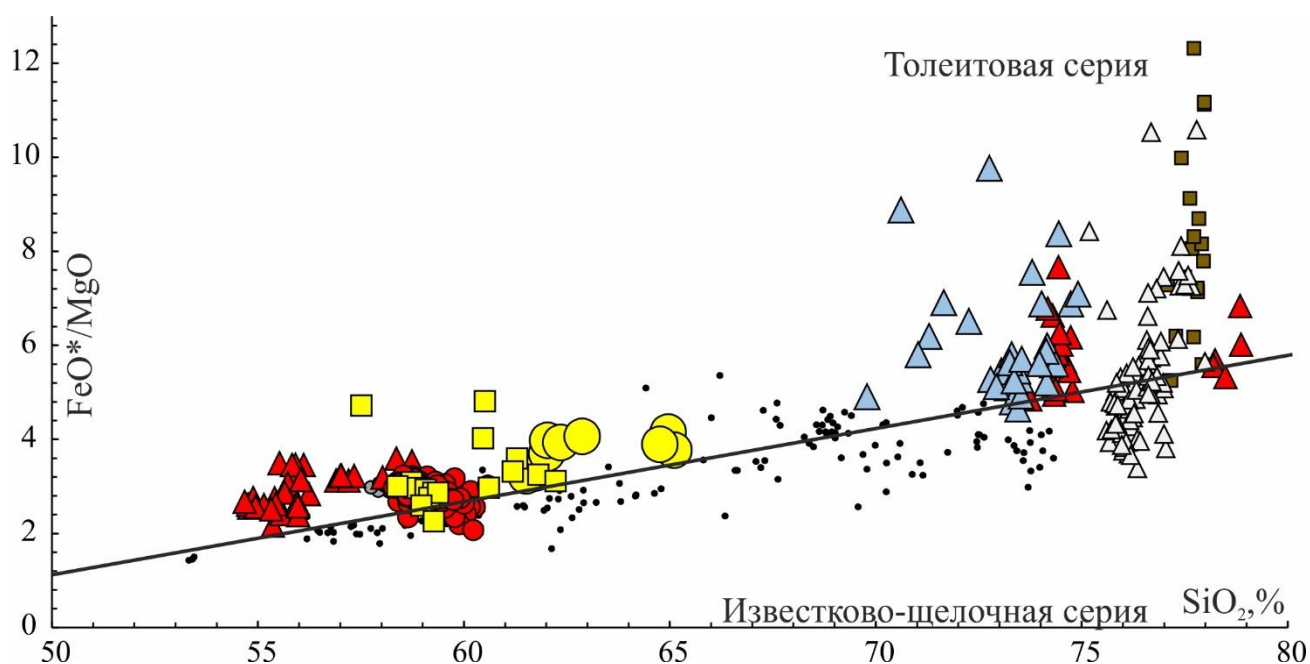


Рисунок 5.44. Классификационная диаграмма $\text{SiO}_2\text{-FeO/MgO}$, построенная для валовых составов тефровых горизонтов донных отложений IV озера Фумарольное (горизонты С-2 и С-5), а также вулканических пеплов, найденных в толще торфяников Узона за последние 2000 лет по данным [Portnyagin et al., 2020]. Условные обозначения см. рис. 5.41. Граница раздела серий пород с толейтовой и известково-щелочной тенденциями составов приведены по [Miyashiro, 1974].

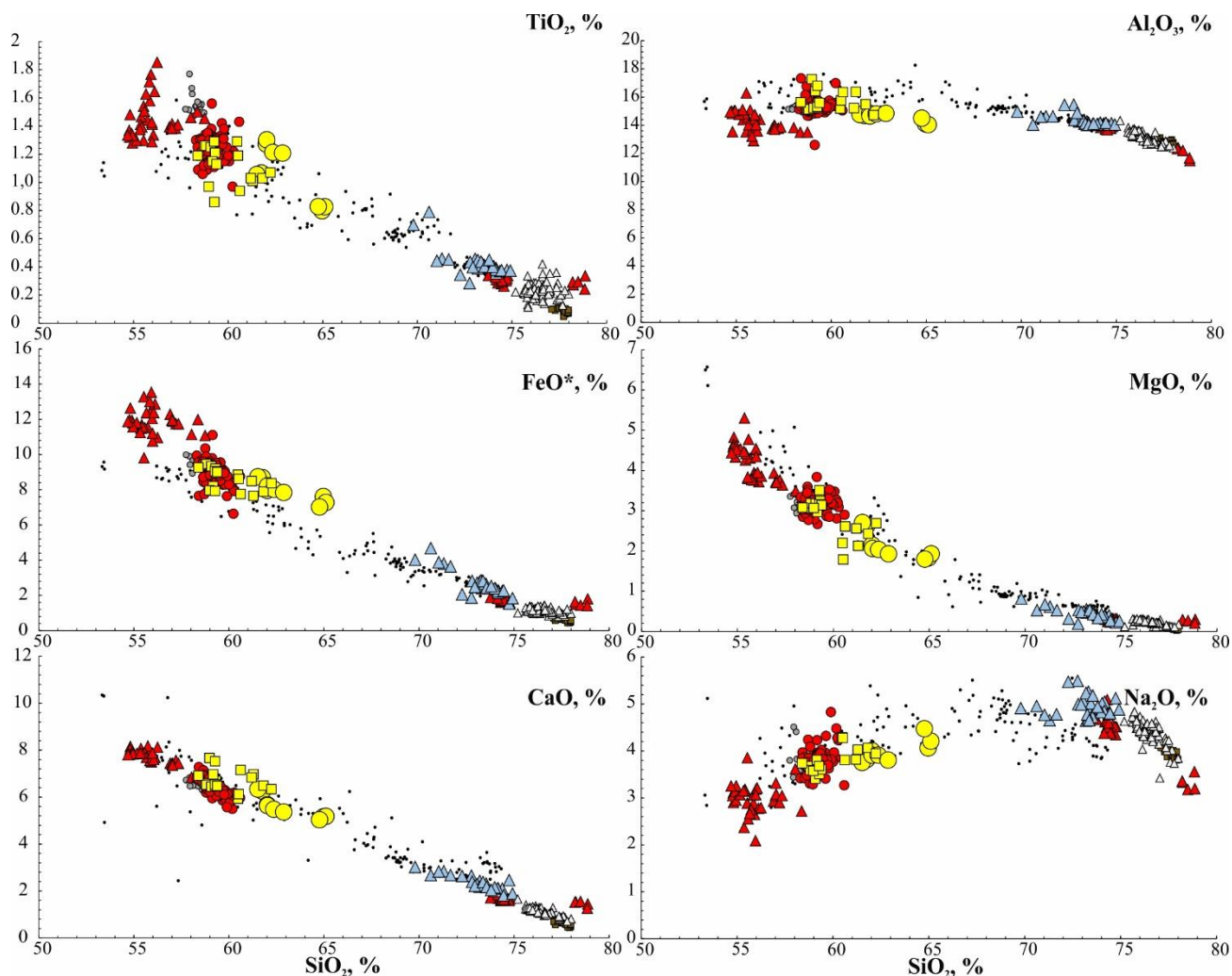


Рисунок 5.45. Содержания главных компонентов для стекол тефровых горизонтов донных отложений IV озера озера Фумарольное (слой С-2 и С-5), а также пеплов вулканов, найденных в толще торфяников Узона за последние 2000 лет по данным [Portnyagin et al., 2020]. Условные обозначения см. рис. 5.41.

В данном промежутке времени пеплы вулканов Ксудач, Опала, Шивелуч содержат SiO_2 от 70% до 78%, и относятся к дацитам и риолитам, при содержании SiO_2 от 58% до 62% в слоях С-2 и С-5 донных отложений IV озера оз. Фумарольное. Вулкан Авачинская сопка также не может рассматриваться, как возможный поставщик пеплового материала в озеро Фумарольное вследствие того, что за промежуток времени в 2000 лет, в его истории не было извержений с катастрофическим выбросом пирокластики объемом более 1 км^3 . Маловероятно, что продукты менее катастрофических извержений могли достичь кальдеры Узон.

По петрохимическим показателям слой С-2 донных отложений IV озера озера Фумарольное наиболее соответствует пеплам извержения вулкана Малый Семячик произошедшего в 1540 году, что согласуется с данными о возрасте этого слоя, полученными

по результатам датирования по ^{210}Pb в этой работе. Второй слой С-5 находящийся глубже и соответствует возрасту приблизительно около 690 г. По петрохимическим свойствам он близок к пеплам вулканов М. Семячик, Крашенинникова или Кихпиныч, при этом нет подтверждённых данных об извержениях вулкана М. Семячик по данным [Global Volcanism Program; Siebert et al., 2011] в промежуток времени от 550 до н.э. до 1400 н.э. В промежуток времени 0 н.э.-1500 н.э. происходили извержения вулкана Кихпиныч в 550 г. и 650 г. (неуточненные возраста) и в 830 г. и 900 г., продукты извержения которых могли отлагаться в кальдере Узон. Кроме этого, в интервале 0 н.э.-1500 н.э. происходили также извержения вулкана Крашенинникова (650 г., 750 г. и 850 г. (неуточненные возраста)) по данным [Global Volcanism Program; Siebert et al., 2011].

На основе этих данных можно говорить о том, что пепел слоя С-5 является продуктом извержения вулкана Кихпиныч или Крашенинникова произошедшего в промежуток времени с 550 г. (неуточненная дата) по 900 г.

Вместе с тем нельзя не отметить тот факт, что как было указано в работе [Пономарева, 2010] существует проблема, связанная с захоронением тефры в озерных отложениях. По данным [Boygale, 1999; Takemura et al., 2000; Пономарева, 2010] вследствие неравномерности осадконакопления в озерах, а также из-за различного удельного веса частиц тефры и глинистых частиц, преимущественно слагающих донные отложения, возможно попадание пирокластических частиц ниже своего истинного стратиграфического горизонта, что может являться источником ошибок при определении возраста извержения. Однако учет данной погрешности и влияние ее на определение возраста пирокластических слоев в озерных отложениях выходит за рамки данной работы.

Изотопный состав углерода и серы в минералах донных отложений

Известные методы анализа [Галимов, 1986; Хёфс, 1983] предполагают отдельное определение изотопного состава углерода в карбонатах и органическом веществе. Для этого в первом случае измеряется $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 , которое выделяется при реакции карбоната с H_3PO_4 [McCrea, 1950], а во втором случае анализ проводится на CO_2 , который выделяется при окислении органических соединений кислородом [Галимов, 1986]. При этом, по мнению Key Jr. М.М. и соавторов [Key et al., 2020] до сих пор нет единой методики предварительной очистки образцов для анализа $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Определение $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ становится более сложным при увеличении отношения $\text{C}_{\text{орг}}/\text{C}_{\text{карб}}$, что обычно наблюдается в случае озерных осадков.

Современные отложения содержат различные органические соединения, которые могут быть водорастворимыми и легко или трудно гидролизуемыми. Часто используемый реагент HCl , который применяется для растворения карбонатов, также применяется в методиках

определения состава органического вещества для выделения легко гидролизуемых соединений, в то время как H_2SO_4 используется для выделения трудно гидролизуемых соединений. А одним из популярных и эффективных средств для устранения органического углерода в веществе является перекись водорода.

При процессе декарбонатизации возникает трудность в интерпретации полученных данных из-за изменения разницы в значении $\delta^{13}\text{C}$ от 1.5 до 7 ‰ [Pasquier et al., 2018; Brodie et al., 2011]. Это может быть обусловлено наложением сигналов между искомым $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (от чистого карбоната) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, который образуется в результате реакции органических соединений с H_3PO_4 [Chaduteau et al., 2021], особенно при повышенных температурах (~ 70-90 °C) реакции.

Для разделения карбонатов разного состава, используются методы селективного разложения. Один из таких методов основан на использовании H_3PO_4 , учитывающий снижение растворимости карбонатных фаз в кислоте. Разложение карбонатов проводится при температуре 70 °C. Считается, что первая порция CO_2 , которая выделяется в течение 2 часов, соответствует кальциту; вторая порция, которая выделяется в течение 24 часов, связана с доломитом/анкеритом; третья порция – в течение 7 дней, связана с сидеритом и родохрозитом [Al-Aasm et al., 1990].

В валовых пробах донных отложений IV озера оз. Фумарольное без предварительной обработки вещества реагентами было установлено, небольшое выделение CO_2 при реакции вещества с ортофосфорной кислотой в осадке, расположенном между пепловыми слоями (после часа обработки) и на порядок больше после 7 дней обработки (рисунок 5.46, таблица 17).

Так как в пробе из слоя С-3.1 (15-18см) минералогическими методами с помощью сканирующей электронной микроскопии был выявлен кальцит, то существовала вероятность обнаружения существенных различий в изотопном сигнале $\delta^{13}\text{C}$ данного слоя по сравнению с другими слоями. Однако данные определения $\delta^{13}\text{C}$ не выделили этот слой из выше- и нижележащих, а $\delta^{13}\text{C}$ двуокиси углерода совпадает с изотопным составом нефти кальдеры Узон, наличие которой установлено также и в озере Фумарольное. Возможно, причиной не обнаружения кальцита в пробе С-3.1, на основе данных определения $\delta^{13}\text{C}$, является тот факт, что в пробе С-3.1, кроме кальцита содержатся различные органические соединения.

После обработки пробы из слоя С-3.1 перекисью водорода в течение 2 часов не было обнаружено выделения углекислого газа (таблица 18). Однако после обработки пробы H_2O_2 через 24 часа было зафиксировано небольшое количество CO_2 , а изотопный сигнал $\delta^{13}\text{C}$ составил -22.1 ‰. В течение 7 дней обработки пробы С-6 перекисью водорода, изотопный

сигнал $\delta^{13}\text{C}$, в выделившемся CO_2 резко отличался от исходного значения (-22.1‰) и составлял -2.6‰ .

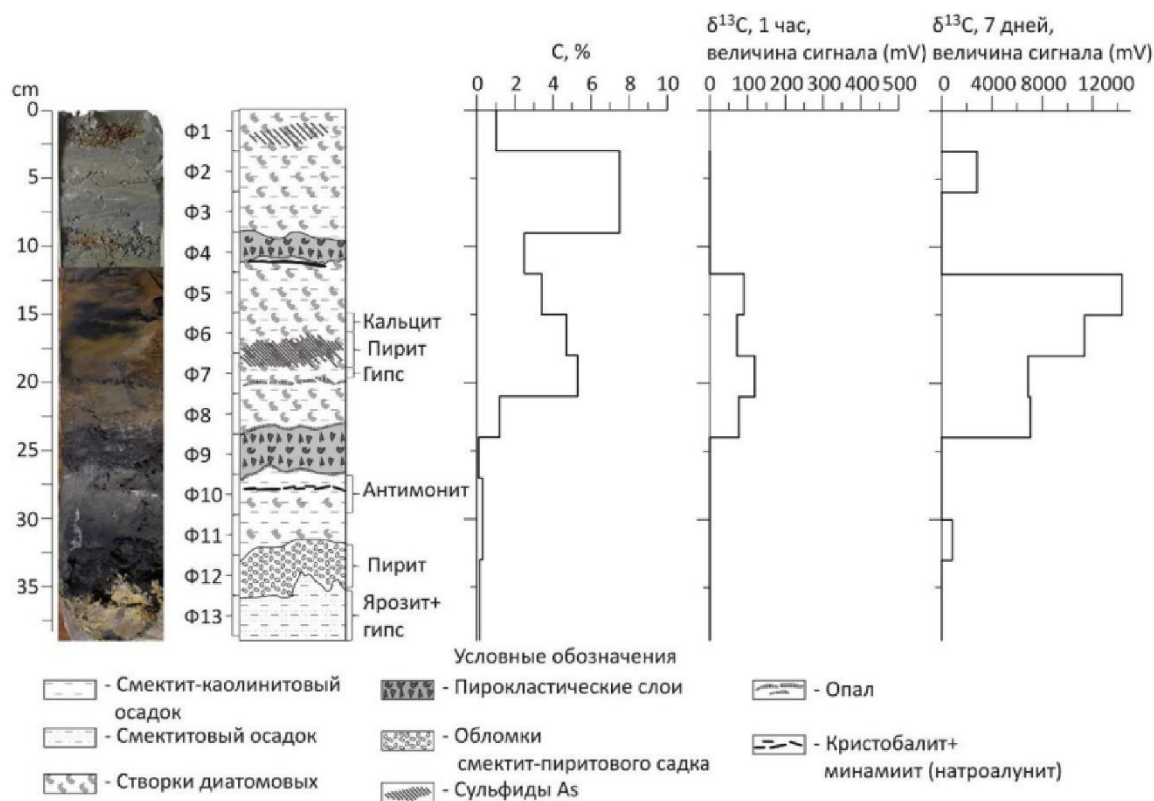


Рисунок 5.46. Фотография и схема колонки донного осадка IV озера оз. Фумарольное с указанием горизонтов отложения минералов, распределением углерода и величины сигнала (mV) при анализе $\delta^{13}\text{C}$ [Лазарева и др., 2021].

Таблица 17. Отношение изотопов $\delta^{13}\text{C}$ в валовых пробах донных отложений IV озера озера Фумарольное без предварительно обработки реагентами.

Слой (см)	T= 1 час			T= 24 час		T= 7 суток		
	Сигнал, мВ	^{13}C	^{18}O	^{13}C	^{18}O	Сигнал, мВ	^{13}C	^{18}O
С-1 (3-6)		нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	2816	-28,5	11,4
С-3 (12-15)	91	-32,1	7,2	нет сигнала	нет сигнала	14329	-32,3	10
С-3.1 (15-18)	72	-31,5	7,5	нет сигнала	нет сигнала	11348	-31,9	9,5
С-4 (18-21)	119	-31,1	8	нет сигнала	нет сигнала	6887	-31,2	10,5
С-4 (21-24)	77	-30,7	8,7	нет сигнала	нет сигнала	7067	-31,3	10,5
С-6.1 (30-33)		нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	852	-24,7	12,2

При обработке пробы С-3.1 соляной кислотой углекислый газ выделялся во всех временных интервалах с близкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (таблица 18).

Таблица 18. Отношение изотопов $\delta^{13}\text{C}$ в валовых пробах донных отложений IV озера Фумарольное с предварительной обработкой реагентами.

Слой (см)	T= 2 час		T= 24 час		T= 7 суток	
	Сигнал, мВ	^{13}C	Сигнал, мВ	^{13}C	Сигнал, мВ	^{13}C
C-3.1 (15-18)	72	-31.5		нет сигнала		-31.9
C-3.1 + H_2O_2		нет сигнала	254	-22.1	298	-2.6
C-3.1 + HCl	98	-30.4	627	-30.3	626	-29.9
C-6.1 (30-33)		нет сигнала		нет сигнала		-24.7
C-6.1 + H_2O_2		нет сигнала	83	-10.3	220	-7.05
C-6.1 + HCl		нет сигнала	98	-15.8	222	-18.9

В образце C-6.1, без обработки соляной кислотой и перекисью водорода, выделение CO_2 при реакции с H_3PO_4 было обнаружено спустя 7 дней, и значение $\delta^{13}\text{C}$ составило -24.7‰ (таблице 18). После обработки образца перекисью водорода в течение 2 часов выделение CO_2 не было обнаружено. Однако, в образце, обработанном H_2O_2 , через 24 часа было обнаружено выделение CO_2 со значением $\delta^{13}\text{C}$ равным -10.3‰ , а через 7 дней -7.05‰ . После выщелачивания вещества пробы слоя C-6.1 HCl , значение $\delta^{13}\text{C}$ спустя 24 часа составило -15.8‰ , а через 7 дней -18.9‰ .

Если пользоваться методикой последовательной экстракции, то данные о изотопном составе углерода, полученные после обработки вещества H_2O_2 , могут быть интерпретированы в пользу присутствия в пробах карбонатов, более устойчивых, чем кальцит. Однако РФА рентгенофазовый анализ не показал наличия таковых в осадке. Предварительная обработка вещества осадка соляной кислотой привела к заметному увеличению $\delta^{13}\text{C}$, связанному с тем, что из материала удаляются легкогидролизуемые и водорастворимые вещества, которые, вероятно, имеют более легкий изотопный состав углерода.

Исследование изотопного состава серы в сульфатах и сульфидах, найденных в донных отложениях озера, показали практически одинаковые изотопные отношения для сульфидной и сульфатной серы (таблица 19).

Таблица 19. Отношение изотопов $\delta^{34}\text{S}$ в валовых пробах, а также в гипсе и пирите в донных отложениях IV озера Фумарольное.

Интервал, см	Валовая проба. $\delta^{34}\text{S}$, ‰	Пирит. $\delta^{34}\text{S}$, ‰	Гипс. $\delta^{34}\text{S}$, ‰
1-2	-5.1		-3.6
7.5-9	-3.9		-3.3
12.5-13	0.7		
18-19	-2.0		
27.5-29	-3.9		-3.9
34-35	-3.2	-3.3	-3.8

Интервал, см	Валовая проба. $\delta^{34}\text{S}$, ‰	Пирит. $\delta^{34}\text{S}$, ‰	Гипс. $\delta^{34}\text{S}$, ‰
39-40	-4.9		-3.9

В целом отношение изотопов $\delta^{34}\text{S}$ близки к метеоритному составу $\delta^{34}\text{S} = 0$ ‰, что согласуется с представлениями о глубинном подкоровом источнике серы.

Рентгенофлуоресцентный анализ и обработка РФА данных методами кластерного, Вейвлет и Фурье анализов.

На рисунке 5.47. представлено распределение химических элементов вдоль профиля керна донных отложений, полученное с помощью сканирования методом РФА-СИ. Распределения химических элементов были сглажены путем удаления шумовых компонент с помощью программного пакета matlab.

Слой 1 (С-1) на всем интервале характеризуется равномерным распределением большинства химических элементов, кроме промежутка от 14 до 24 мм, где наблюдается минимум содержаний всех элементов кроме As, концентрация которого достигает 2%. Слой характеризуется минимальными значениями содержаний Y (22 ± 4 ppm) и Ti ($0.2 \pm 0.03\%$), а также максимальными значениями содержания Ba (231 ± 46 ppm). На глубине 33 мм концентрация Mo резко возрастает до 21 ppm при средних значениях в слое 6 ppm. На данном интервале зафиксирована минимальные средние концентрации Rb в разрезе (14 ± 5 ppm). В этом слое содержания Ba, Mn, Mo, Sb, Cu, Sr, Cs, Ca, K и As выше среднего значения по разрезу, в то время как содержание Nb, Zn, Fe, Rb, Y и Ti ниже.

Слой 2 (С-2) наблюдаются минимумы в концентрации K (0.42%), Rb (7 ppm), и в меньшей степени Cs (37ppm). Среднее содержание Cs составляет (43 ± 3 ppm) и является максимальным по разрезу. Имеются локальные максимумы в концентрации Ti (0.4%), Sr (216 ppm), Cu (47 ppm), Y (34 ppm), Zr (191 ppm), Nb (6.5 ppm). С глубиной наблюдается увеличение содержания As (0.75%), Mo (7.3 ppm), падение содержания Ca (1.3%), Mn (328 ppm). На данном интервале зафиксирована минимальные средние концентрации Rb в разрезе (14 ± 5 ppm).

В слое 3 (С-3) с глубины 14 см до нижних границ слоя наблюдается резкое увеличение содержание K (1.2%), Rb (58 ppm) в меньшей степени на этой же границе наблюдается повышение концентрации Cs (52 ppm). Содержание Sb резко падает на глубине 10,75 см с 600 ppm до 50 ppm. На глубине 15-16 см донные отложения, обогащённые кальцитом, хорошо выделяются на графиках распределения по резкому увеличению содержания Ca (10.8%) и Sr (125 ppm). Распределение As неравномерно, так же, как и в предыдущих слоях, наблюдается постепенный более выраженный рост содержания Ti, Fe и падение концентрации Mn, Nb. В слое зафиксированы максимальные содержания Ca, Rb, Sr и минимальные концентрации Zn (32 ppm) и Mo (1.4 ppm).

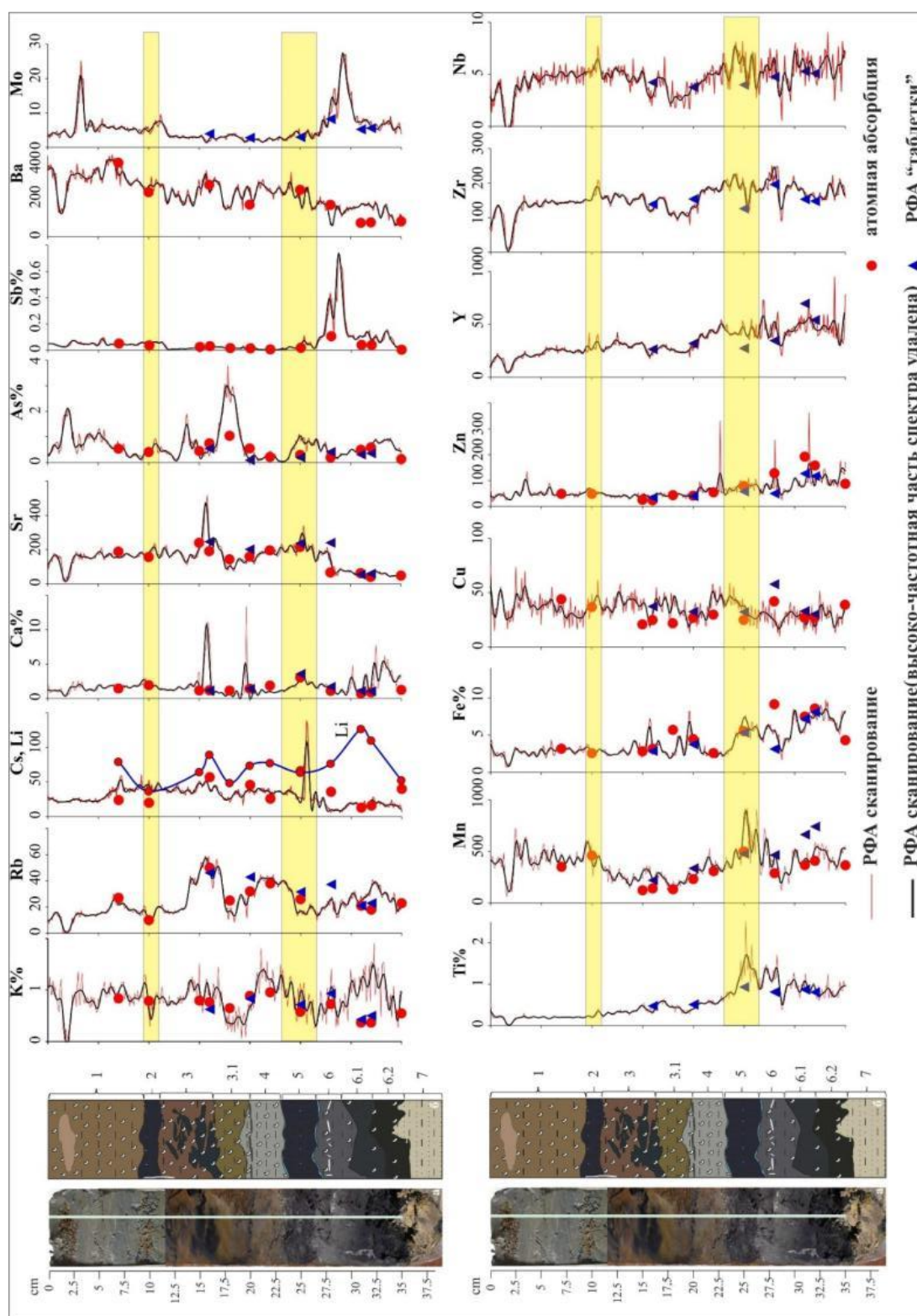


Рисунок 5.47. Распределение элементов в разрезе донных отложений IV озера оз. Фумарольное, полученные с помощью сканирования методом РФА СИ (красная линия). Черная линия – высокочастотная шумовая составляющая сигнала удалена. Красные круги – значения концентраций элементов, определенных методом ААС. Концентрация элементов выражена в ppm, кроме тех случаев, что указаны в процентах. Линия сканирования указана на фото керна. Желтые полосы- границы пирокластических слоев С-2 и С-5.

Слой 3.1 (С-3.1) характеризуется резким увеличением содержания As с 1.5% до 3,0 %, в отличие от содержаний K, Rb, Sr, Ti, Fe, Mn, Zr, Nb, Y, Cs, Ba в распределениях которых выявляются минимумы концентрации. Так среднее содержания в слое элементов K ($0.55 \pm 0.24\%$), Mn ($217 \pm 43 \text{ ppm}$), Zr ($124 \pm 21 \text{ ppm}$), Nb ($3.3 \pm 0.9 \text{ ppm}$) на данном интервале достигают своего минимума по разрезу. На границе слоев С-3.1 – С-4, на глубине 19.6 см выявлен резкий максимум содержания Ca (15%), в отличие от предыдущего слоя С-3, где для которого характерны максимальные содержания Sr. В слое С-3.1 замечен спад содержания Cu и достигают минимума концентрации Mn (163 ppm), Fe (1.89 %), Nb (2.2 ppm)

Слой 4 (С-4) характеризуется наиболее высоким содержанием K ($1.15 \pm 0.20\%$), максимальным по разрезу средним содержанием Rb ($39 \pm 4 \text{ ppm}$) и минимальным – Ca ($0.9 \pm 0.3\%$), Fe (2.79 ± 0.8), As ($2300 \pm 800 \text{ ppm}$), Mo (2.2 ± 0.3), Sb ($90 \pm 94 \text{ ppm}$). Начинают появляться «точечные» максимумы в распределении содержания Zn, достигающие значений 330 ppm, и превышающие среднее значение концентрации Zn в слое в пять раз.

Слой 5 (С-5) – пепловый слой. Наблюдается спад концентрации K, Rb, Cs. В нижней части слоя на глубине 255 мм на фоне общего понижения содержания Cs наблюдается пиковый выброс его концентрации до значений, превышающих среднее содержание в слое ($40 \pm 24 \text{ ppm}$) более чем в 4 раза и достигающих значений 140 ppm. Слой характеризуется синхронным резким ростом содержаний Ti ($1.1 \pm 0.3\%$), Mn ($548 \pm 161 \text{ ppm}$), Fe ($5.17 \pm 1.5\%$), достигающим максимальных значений Ti (1.7%), Mn (900 ppm) и Fe (7.42 %) на глубине 251 мм и последующим резким снижением к нижней границе слоя. В слое С-5 фиксируются высокие содержания Sr 216 ± 31 , а средние содержания Zr достигают максимума и составляет $191 \pm 23 \text{ ppm}$. Минимальные значения K в слое С-5 - 0.30 % и мышьяка – 408 ppm.

Слой 6 (С-6) Слой характеризуется: повышением содержания Sb до 0.74%, Mo до 27.5 ppm, Li до 200 ppm, что является максимальным для данного разреза; минимальным содержанием Cs ($16 \pm 7 \text{ ppm}$). Синхронно изменяются концентрации элементов Mn, Ti, Fe, Cu, а также Y, Zr, Nb. Минимум содержания элементов двух этих групп приходится на глубину 28,7 см и составляет: Ti (0.5%), Mn (192 ppm), Fe (2.9%), Y (29 ppm), Zr (124 ppm), Nb (2,8 ppm).

Слой 6.1 (С-6.1) характеризуется максимальными средними содержаниями Y ($52 \pm 2 \text{ ppm}$) и Nb ($5.9 \pm 0.3 \text{ ppm}$), минимальными содержаниями Sr ($52 \pm 3 \text{ ppm}$) и Cu ($26 \pm 4 \text{ ppm}$).

Слой 6.2 (С-6.2) Выделяется максимальными средними значениями содержания Ca ($3.9 \pm 1.2\%$) и Fe ($7.68 \pm 0.7\%$). В слое минимальные содержания Ba ($145 \pm 33 \text{ ppm}$). Содержания K, Rb, Cs, Li синхронно снижаются.

Слой 7 (С-7) Характеризуется повышенными значениями Zn и Nb, а также пониженными значениями Cs, Li, Sr, As, Sb, Ba.

Поле элементов первой главной компоненты – Fe, Zn, Ti, Y, Zr, Nb вероятно отражает вещественный состав тонкодисперсных терригенных частиц, представляющих собой обломки магматических минералов и пород, присутствующих среди глинистых минералов [Ерошев-Шак, 2005].

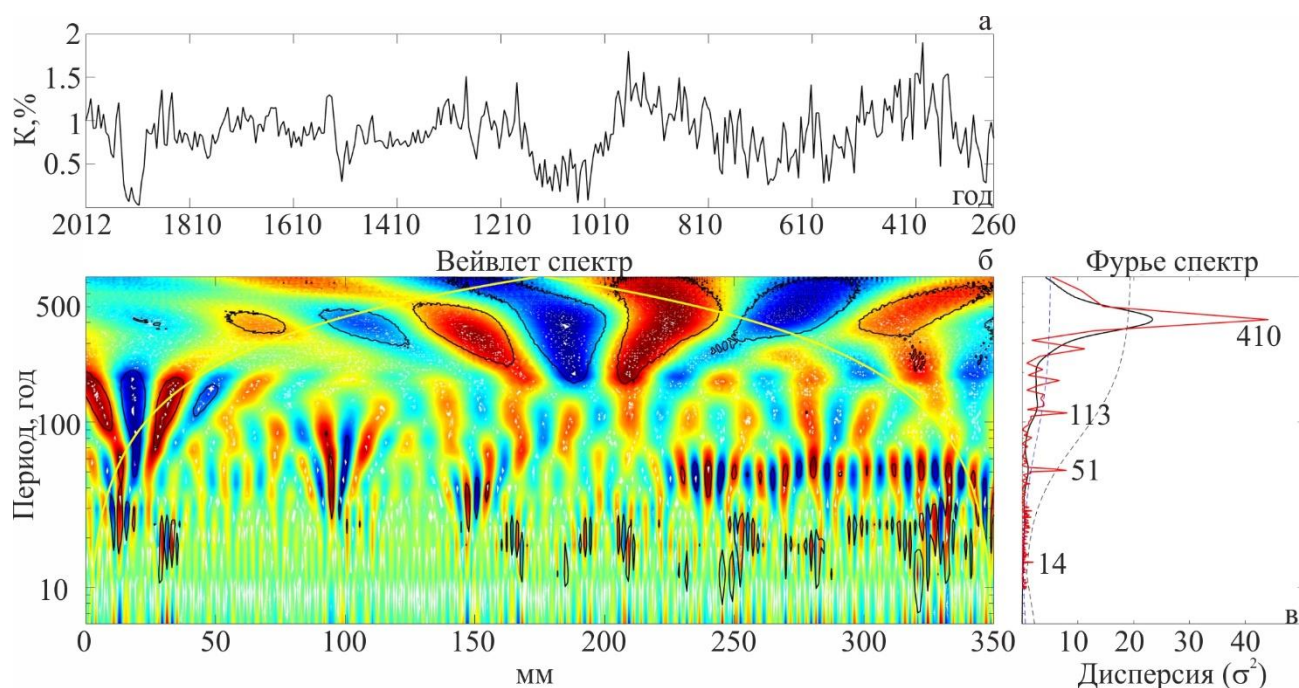


Рисунок 5.49. Вейвлет спектр калия вдоль керн донных отложений IV озера оз. Фумарольное: а- распределение калия по разрезу оз. Фумарольное, использованное для вейвлет анализа, б- локальный вейвлет спектр, построенный с использованием Морлет вейвлета, нормализованный на $1/\sigma^2$. Толстым черным контуром выделены области с доверительной вероятностью более 95% для red-noise процесса с коэффициентом $\text{lag-1} = 0.72$. 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 по формуле (4.12) в предположении, что $\text{lag-1} = 0,72$. Черная пунктирная линия – 95% доверительный интервал.

В пространстве второй главной компоненты элементы нагрузки K, Rb, Cs, представляют собой LILE (Large-Ion Lithophile Elements) элементы. Данные элементы присутствуют в термальных растворах преимущественно в виде свободных ионов или в меньшей степени в виде галогенидных комплексов, включающих, как моногалогенидные так и более сложные полигалогенидные комплексы [Kaasalainen et al. 2015; Arnórsson et al., 2007; Nicholson, 2012], а в донные отложения попадают вероятно преимущественно путем сорбции этих элементов на глинистых частицах. Поле компонент (Sb, Mo, As), состоит из химических элементов, формирующих крупные подвижные оксианионы в термальных растворах. В донных отложениях содержание этих элементов очень высокое по сравнению с содержанием в UCC, а в приповерхностных условиях по данным СЭМ элементы Sb и As участвуют в процессах вторичного минералообразования с образованием сульфидных минералов.

В координатах третьей и четвертой главной компоненты (рисунок 5.48б) наибольшие по модулю отрицательные нагрузки по третьей компоненте имеют Mn (-0,63), Ca (-0,55), Ba (-0,56), а по четвертой As (-0,57), при этом значимых положительных нагрузок нет ни у третьей, ни у четвертой компоненты.

Ассоциация элементов (Mn-Ca-Ba-Sr) наводит на мысль о том, что эти элементы, по-видимому, выпадают из раствора, образуя вторичные минералы в виде сульфатов и, возможно, карбонатов.

Для групп элементов (Fe, Zn, Ti, Y, Zr, Nb, Mn, Ca), (Mn-Ca-Ba-Sr), (Sb, Mo, As) и (K, Rb, Cs) был проведен вейвлет и Фурье анализ.

Анализ спектральных составляющих выявил, что в распределении химических элементов "K, Rb, Cs" присутствуют значимые периодические компоненты сигнала (с достоверностью больше 95%), изменяющиеся по частоте и амплитуде (рисунок 5. 49).

Наиболее сильно выражены периодические компоненты в распределении K (рисунок 5.49). Хотя и у других элементах из этой группы выявлены значимые периодические составляющие сигнала. В целом выделены осциллирующие компоненты сигнала с периодами 18-20; 45-50; 71-75; 100-120; 256 и 410-430(365) лет.

Гармонический анализ распределения химических элементов других групп не показал наличия значимых периодических составляющих.

Резюме к параграфу 5.2.1

Разрез донных отложений IV озера оз. Фумарольное охватывающий временной интервал с 260 г. н.э. по 2012 г, очень разнообразен по составу. Выделяются три основные группы слоев: нижние (С-6.2 и С-7), верхние (С-1—С-6.1) и пирокластические горизонты (С-2 и С-5). Подобный вещественный состав отражает историю формирования данного участка кальдеры Узон. В нижней части колонки резко доминирует смектит, который ассоциирует с гипсом (С-7), натечным пиритом (С-6.2) и псевдоморфозами ярозита по натечному пириту. Нижняя часть изученной колонки соответствует окисленному веществу отложений грязевого котла с растворами, насыщенными HS^- .

Фрамбоиды пирита, наблюдающиеся по всему разрезу сформировались, скорее всего, в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий [Pora et al., 2004]. Тесная ассоциация фрамбоидов со створками диатомовых водорослей является дополнительным доказательством их биогенного происхождения. В интервалах С-6, С-6.1 количество створок диатомовых водорослей снижается. Слой С-3.1 очень неоднороден по составу: в нижней части наблюдается много натечных пирит-опаловых образований; выше расположен слой,

обогащенный гипсом, что свидетельствует об эвапоритовой обстановке. В слое С-3 много натечного пирита, а выше него наблюдается слой, обогащенный кальцитом. Отложение минералов происходило в результате гидрохимического осаждения минералов из раствора при его выходе на поверхность и испарении. Внутри основного слоя до глубины 27.5 см есть несколько слойков, обогащенных антимонитом (С-6) и сульфидами As (С-1 и С-3.1). Расположение слоев полностью соответствует описанной ранее зональности «современной приповерхностной ртутно-мышьяково-сурьмяной минерализации» [Карпов и др., 1976; Бычков, 2009], которая формировалась под влиянием фактора охлаждения горячих парогазовых выделений в приповерхностных условиях и, следовательно, могла быть наложенной в результате более позднего поступления Sb и As. В колонке содержатся два пирокластических горизонта (С-2 и С-5), которые маркируют произошедшие в окрестностях вулканические извержения. Под ними установлены плотные корки кристобалита, ассоциирующего с минамиитом (натроалунитом).

Методическая работа по исследованию изотопных отношений углерода в валовых пробах донных отложений IV озера Фумарольное при взаимодействии с различными реактивами показала, что в изученном веществе CO_2 может выделяться, как из карбонатных минералов, так и из органического вещества. Не до конца ясно присутствуют ли в осадке донных отложений устойчивые карбонаты типа анкерита или магнезита, существование которых можно предположить, исходя из данных, полученных с помощью методики последовательной экстракции. В тоже время несомненно, что в осадке присутствуют углеродсодержащие соединения биогенного происхождения на что указывают низкие значения $\delta^{13}\text{C}$.

Вариации изотопного состава сульфатной ($\delta^{34}\text{S}$ -3.3 ‰ -3.9 ‰) и сульфидной серы ($\delta^{34}\text{S}$ = -3.3‰) в озере Фумарольное, указывает на глубинный источник серы и вероятное влияние микробиоты в формировании минералов серы в донных отложениях. При этом почти одинаковый состав сульфатной и сульфидной серы свидетельствует о неравновесности изотопной системы

По данным рентгенофлуоресцентного анализа в донных отложениях озера Фумарольное выделяются слои концентрирования химических элементов: Ca, Sr, As, Sb, Mo, в полной мере совпадающие со слоями, выделенными на основании минералогического анализа с минералами в состав которых входят перечисленные элементы.

Концентрирование некоторых элементов (As, Sb) объясняется их поступлением с гидротермальным флюидом и формированием сурьмяно-мышьяковой минерализации, описанной ранее [Карпов, 1976].

Анализ изменений минерального состава и содержаний Fe по разрезу (концентрация Fe до горизонта 5 меняется слабо около значения 2,5%, а ниже по разрезу повышается до 10 % Fe) позволяет говорить о пиритизации всего разреза, особенно сильно проявляющейся в нижних горизонтах осадка в слоях С-6, С-6.1, С-6.2. Возникновение слоёв с повышенными содержаниями Са и Sr объясняются (по данным РФА и сканирующей микроскопии) образованием кальцита (совместное повышение содержаний Са и Sr) и гипса (пик кальция).

Второй особенностью распределения химических элементов является синхронное изменение содержания щелочных элементов: К, Rb, Cs, и Li. Отношения содержаний редких щелочных элементов в воде IV озера озера Фумарольное (четвертое озеро) и в воде источников, расположенных по его берегам, близкие. В воде озера Li:Rb:Cs=100:10:7, с соотношением Cs/Rb = 0.7, а в растворах близлежащих источников может достигать значений Li:Rb:Cs=100:18:14 при соотношении Cs/Rb = 0,8. Данное соотношение щелочных элементов характерно для термальных вод первой группы (высокотемпературные хлоридно-натриево-калиевые высокоминерализованные воды со сложным составом газов), распространенных в кальдере Узон [Арсанова, 1974.],

В донных же отложениях эта пропорция имеет уже другие значения и значительно варьирует от слоя к слою, однако при этом сохраняется необычное для горных пород и поверхностных вод соотношение элементов, в среднем оно равно Li:Rb:Cs=100:40:54, с соотношением Cs/Rb = 1,1. По всему разрезу соотношение Cs/Rb меняется от 0.23 до 10.

На основании анализа распределения концентраций химических элементов, а также на основании результатов статистического анализа методом главных компонент изученные химические элементы могут быть разделены на четыре группы: (Fe, Zn, Ti, Y, Zr, Nb), (Mn-Ca-Ba), (Sb, Mo, As) и (K, Rb, Cs). Эти элементные ассоциации соответствуют основным минеральным фазам присутствующим в донных отложениях IV озера озера Фумарольное.

Как показали результаты сканирующей электронной микроскопии глинистые минералы озера содержат в качестве примеси значительное количество калия до 1%. Исходя из анализа данных статистического анализа, можно предположить, что элементы К, Rb, Cs в донные отложения в основном попадают путем сорбции на глинистых частицах. Хотя группа элементов (K-Rb-Cs) определенно присутствует и в магматических минералах

Вейвлет и Фурье анализ группы элементов K-Rb-Cs показал наличие значимых периодических составляющих в этих сигналах. Циклы имеют периоды от 10 до 450 лет, самыми значимыми являются циклы 50 и 410 лет. Кроме этого, в начале нашей эры также хорошо выделяются циклы порядка 15-20 лет. Данную неоднородность (периодические осцилляции присутствуют в основном в спектре во времена 650-62 лет н.э.) в спектральной характеристике сигнала калия можно объяснить тем, что данный интервал времени (по

[Мелекесцев и др., 2003]) соответствует этапу «мощного эндогенного регионального катастрофизма, являющегося частью общеглобального вулканического катастрофизма происходившего в начале нашей эры и носившему комплексный характер, включающему в себя катастрофические извержения, землетрясения, частые цунами и др.».

При этом цикл в 50 лет соответствует периодам появления наиболее крупных цунами (около 5 м) в начале нашей эры в Кроноцком заливе, исходя из данных об отложениях палеоцунами в прибрежном торфянике [Пинегина, 2001; Пинегина и др., 1997]. А циклы с периодами порядка 20, 50, 100, 200 и 400 лет находят в спектрах временных записей о вулканические извержения различные исследователи [Задонина, Леви, 2009; Широков, 2006; Викулин и др., 2009; Stothers, 1989; Kelly, 1977; Добрецов, 2015 и др.] и соотносятся с известными периодами солнечной активности и периодическими циклами в изменениях орбитальных параметров системы Луна – Земля – Солнце.

5.2.2. Озеро Хлоридное

Донные отложения озера Хлоридное (точка отбора показана на рисунке 5.50) были опробованы на глубину до 41 см. Осадок представляет собой илистое вещество от темно-серого до черного цвета. При этом в веществе верхних слоев донных отложений озера установлены линзы самородной серы (рисунок 5.51). К низу колонки осадок уплотняется и обезвоживается.



Рисунок 5.50. Озера Хлоридное с разных ракурсов и в различные сезоны, красной точкой отмечено место отбора донных отложений и термальных растворов. Фото взято с сайта airpano.com.



Рисунок 5.51. Верхние горизонты донных отложений озера Хлоридное. В однородном веществе выделяются слои самородной серы (желто-коричневые).

Датирование и скорость осадконакопления

Определение ^{210}Pb в верхних горизонтах донных отложений озера Хлоридное выявило, что его концентрации не закономерно хаотично распределяются по всему изученному интервалу колонки осадка (рисунок 5.52), что делает невозможным определение скорости осадконакопления данным методом.

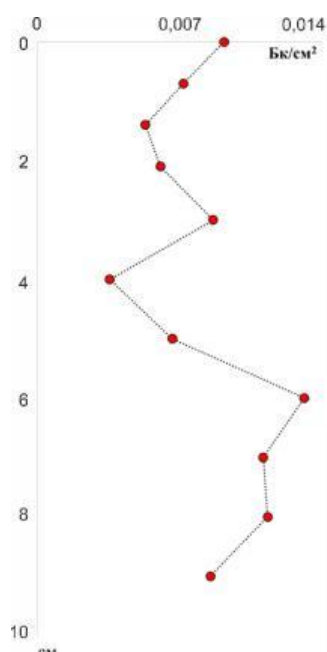


Рисунок 5.52. Распределение ^{210}Pb в верхних горизонтах озера Хлоридное.

Минеральный состав вещества (рентгенофазовый анализ, СЭМ)

Исследования минерального состава донных отложений озера Хлоридное рентгенофазовым анализом показали, что они на всем рассматриваемом интервале 0-41 см представляют собой смесь из S^0 с примесью каолинита и смектита, пирита, кварца, а также гипса. Данные сканирующей электронной микроскопии подтверждают результаты рентгенофазового анализа. По всему разрезу встречается самородная сера, по большей части в виде полусфер с размерами от 15 микрон до 1.5 мм, (рисунок 5.53-5.57), в анализах обнаруживается As до 1,5 % и Fe до 2%.

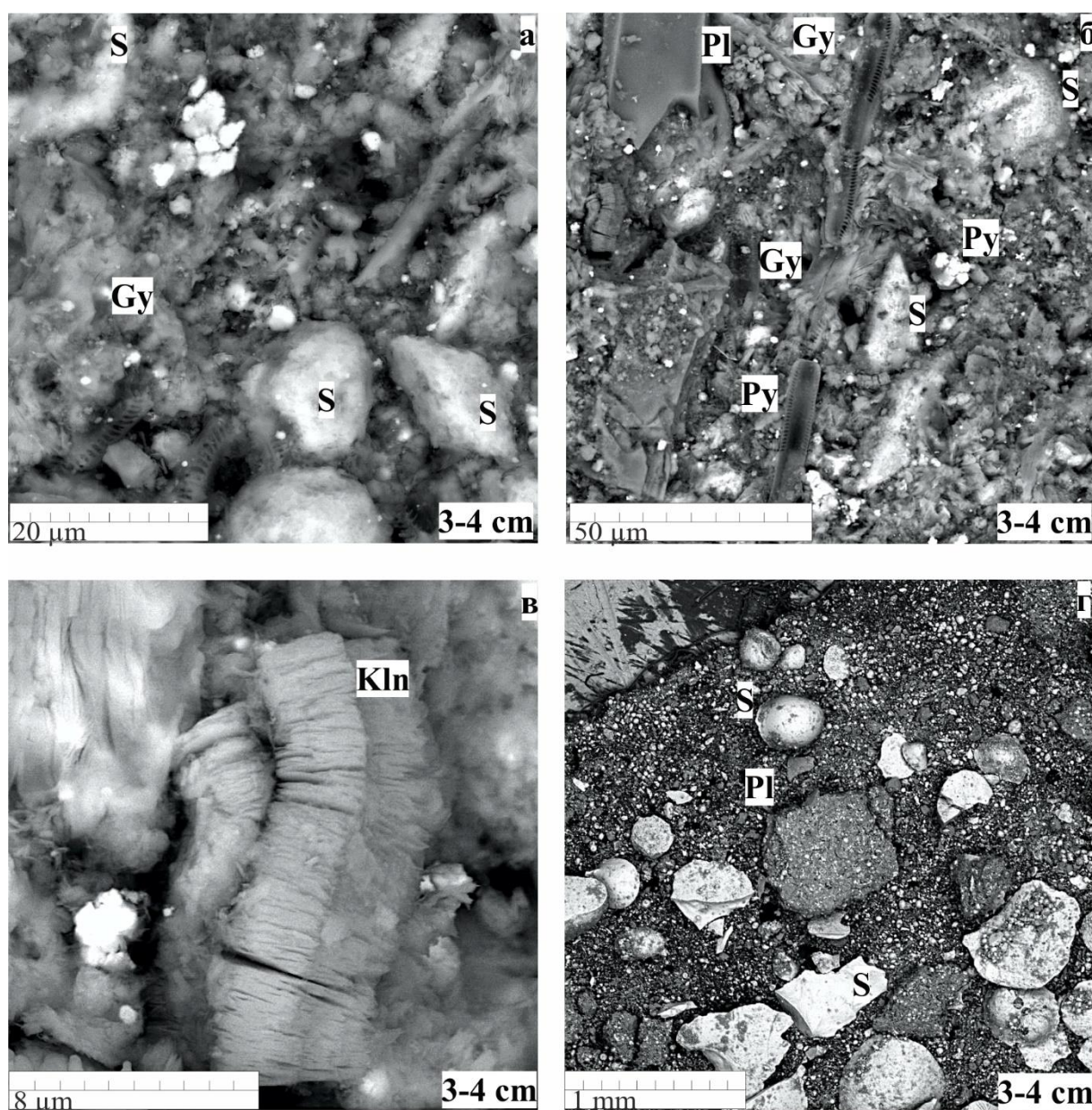


Рисунок 5.53. Минеральный состав донных отложений озера Хлоридное: Gy – гипс; Kln – каолинит; Py – пирит; S – самородная сера, Pl – плагиоклаз. По данным СЭМ.

Повсеместно присутствуют в большом количестве остатки диатомовых, а также пирит. Пирит преимущественно находится в коломорфных выделениях, с размерами частиц около 2 мкм (рисунок 5.54в; 5.56в), встречаются также фрамбойды и отдельные кристаллы пирита (рисунок 5.54а, в). В анализах обнаруживается As (до 3.3%).

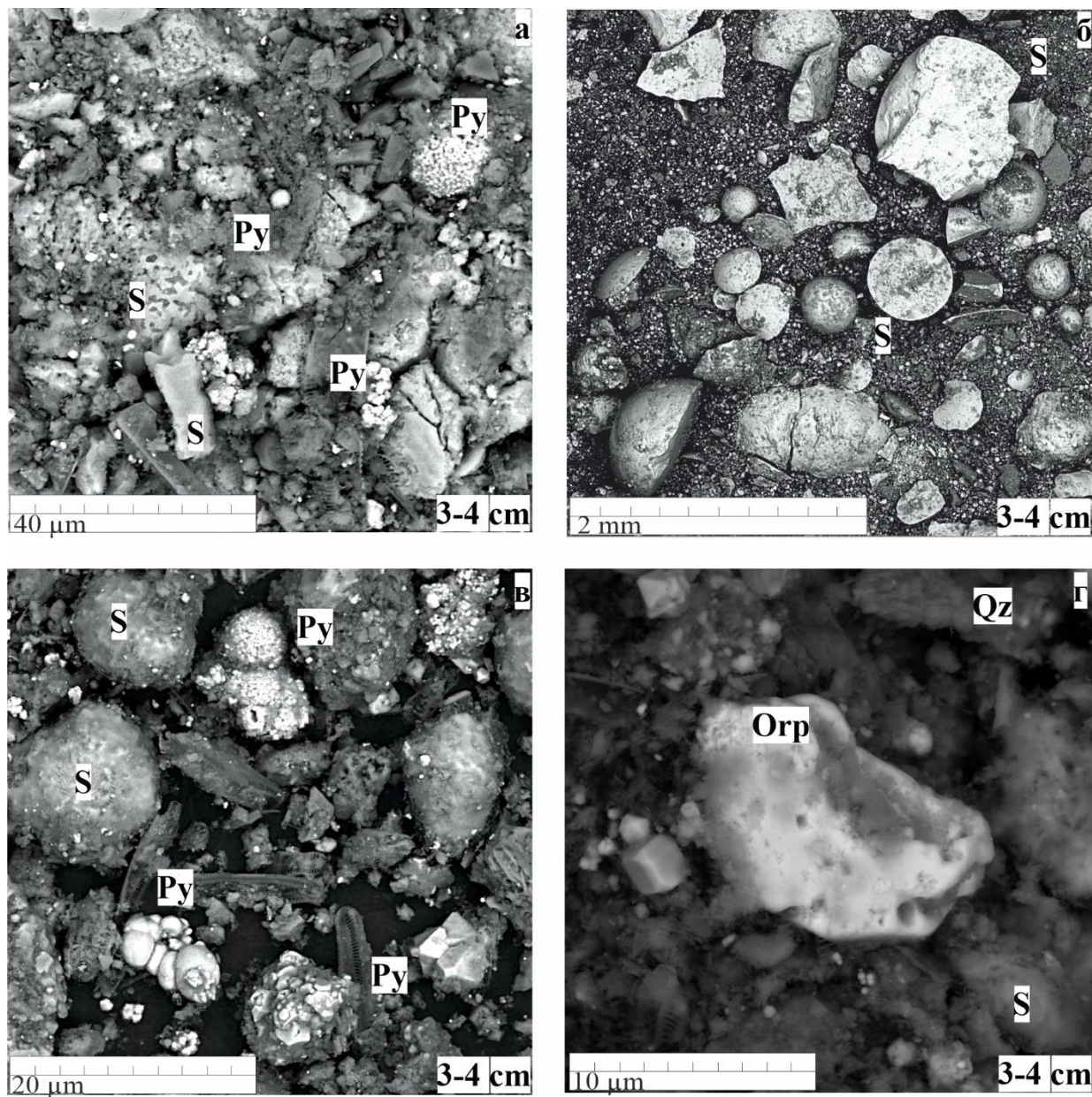


Рисунок 5.54. Минеральный состав донных отложений озера Хлоридное: Gy – гипс; Kln – каолинит; Py – пирит; S – самородная сера, Orp- аурипигмент. По данным СЭМ.

На интервале 3-4 см в осадке обнаружены сульфиды мышьяка, представленные аурипигментом, в анализе обнаруживается Cu до 0.62%, (рисунок 5.54, г). В осадке донных отложений находятся в небольшом количестве обломки магматических минералов, представленных плагиоклазом, калиевым полевым шпатом (рисунок 5.53б; 5.56а, б). Размер

обломков не превышает 20-25 мкм. Встречается гипс, кварц, алунит и скаполит (рисунок 5.56г; 5.57в).

На интервале 7-8 см (рисунок 5.55, б) в донных отложениях обнаружена частичка среднепористого стекла. Содержание SiO_2 в стекле составляет 71%, содержание Al_2O_3 около 15%, FeO (2.94%). Также в стекле присутствуют CaO (2%), Na_2O (4.63%), K_2O (2.18%), MgO (0.56%).

Глинистые минералы представлены малой примесью смектита и каолинитом (рисунок 5.53в; 5.55в; 5.57б), в котором в качестве типичных примесей содержится Ti (TiO_2 до 3%), Fe (FeO до 2.79 %), Ca (CaO до 0.45%), редко в качестве примеси присутствует K (K_2O до 0.3%).

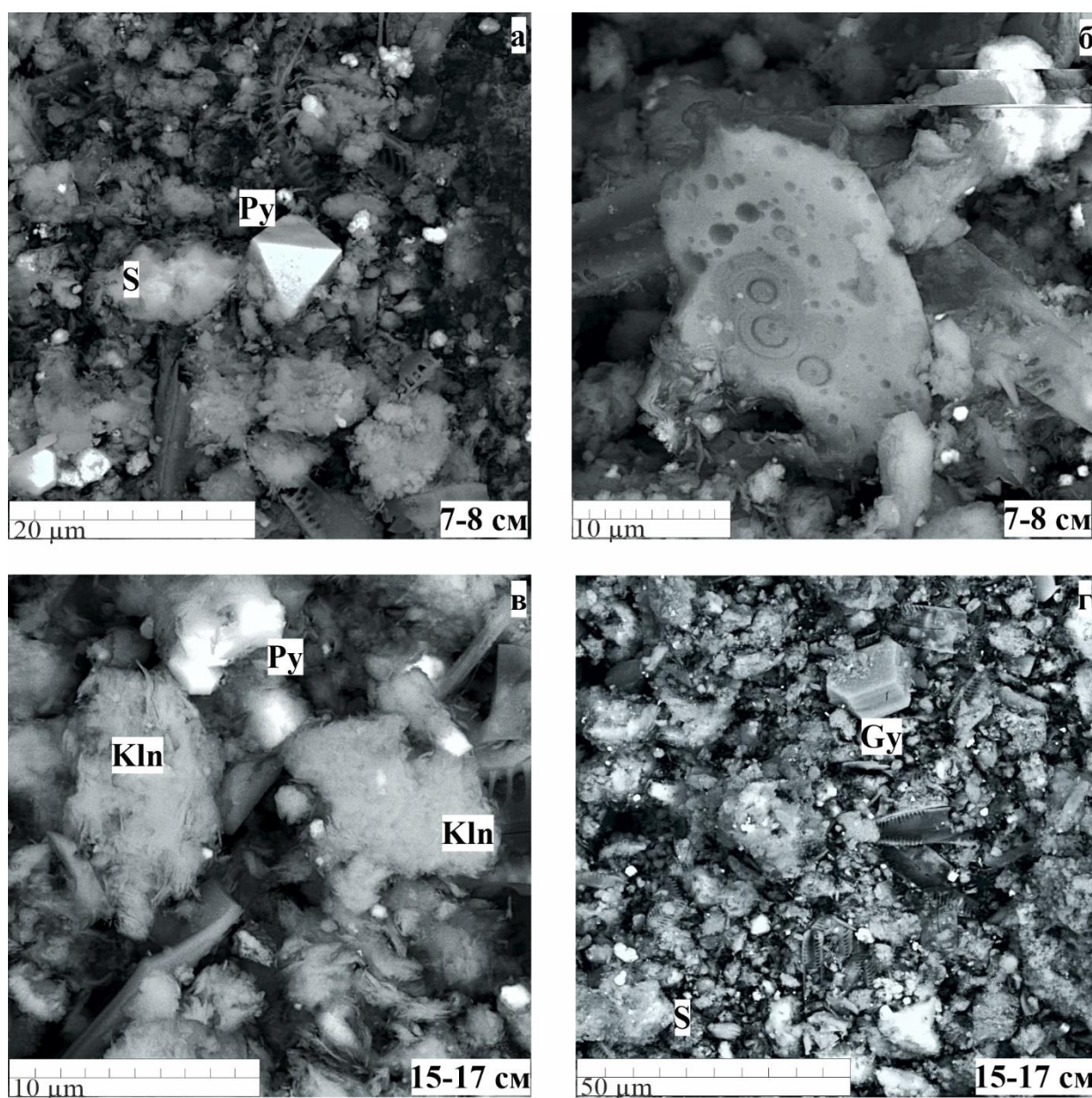


Рисунок 5.55. Минеральный состав донных отложений озера Хлоридное: Gy – гипс; Kln – каолинит; Py – пирит; S – самородная сера.

Изотопный состав углерода, кислорода и серы в минералах донных отложений озера Хлоридное.

Анализ изотопного отношения состава кислорода и углерода в валовых пробах донных отложений озера Хлоридное, был выполнен по стандартной методике последовательной экстракции, результаты представлены в таблице 20. При изучении изотопов углерода в слоях осадков озера Хлоридного было обнаружено, что при поэтапной обработке донных отложений ортофосфорной кислотой углекислый газ выделяется только через 24 часа после обработки образцов из горизонтов глубиной 7 см и 23 см, и только через 7 суток – из всех образцов, взятых с различных глубин. В пробах донных отложений озера Хлоридное изотопные отношения углерода и кислорода варьируют в диапазоне: $\delta^{13}\text{C} \sim -23.9\text{--}12.61\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} \sim 9.44\text{--}11.92\text{‰}$.

Изотопный состав серы в гипсе, отобранном с разных глубин, незначительно меняется с глубиной и равен $\delta^{34}\text{S} \sim 1\text{‰}$, (рисунок 5.58).

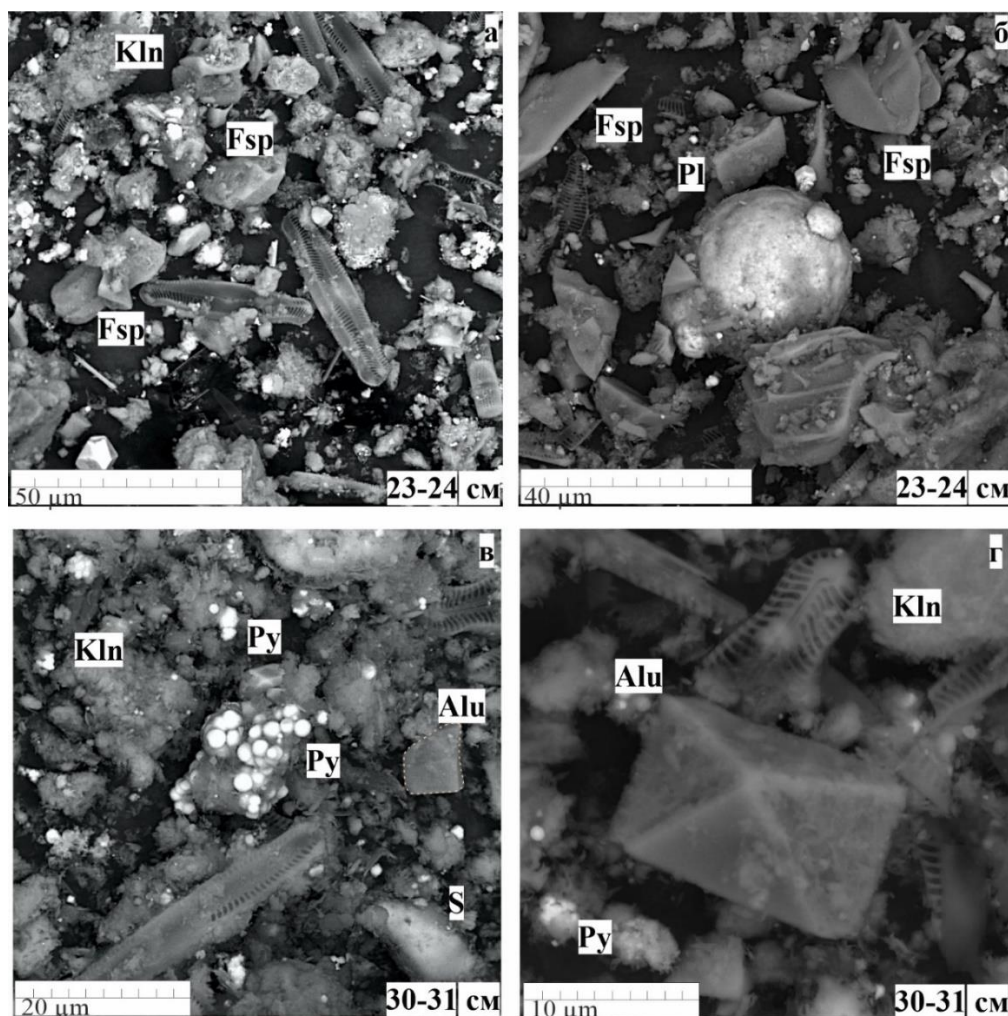


Рисунок 5.56. Минеральный состав донных отложений озера Хлоридное: Gy – гипс; Kln – каолинит; Py – пирит; S – самородная сера, Fsp- калиевый полевой шпат, Alu- алунит. По данным СЭМ.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Статистическая обработка данных.

Было проведено сканирование донных отложений озера Хлоридное с шагом 1 мм. Верхние два сантиметра не были проанализированы так как осадок был сильно обводнен. На основании результатов статистического анализа методом главных компонент результатов определения элементов методом РФА-СИ (рисунок 5.59) в донных отложениях озера Хлоридное было установлено, что вклад трех главных компонент в суммарную дисперсию составляет 69 %. По значениям главной компоненты в донных отложениях озера Хлоридное было выделено три слоя (рисунок. 5.60).

Слой 1 (С-1) (2-20 см) – слой за исключением интервала 2-6 см характеризуется равномерным распределением таких элементов как: К ($K_{cp}=0.38\%$) – самые низкие концентрации по разрезу, Са ($Ca_{cp}=0.38\%$), Sr ($Sr_{cp}=77$ ppm), Ti ($Ti_{cp}=1480$ ppm), Fe ($Fe_{cp}=5.94\%$) - наиболее высокое содержание по разрезу, Cu ($Cu_{cp}=27$ ppm). Интервал 2- 6 см слоя С1 характеризуется повышенными значениями К (2%), Rb (40 ppm), Fe (22%), Mo (40 ppm), As (6500 ppm). Одновременно с этим содержание таких элементов, как Cs, Zr, Rb, Sr, Ca, Y, Ba меньше среднего по разрезу. Вероятно, что повышенные содержания As могут быть связаны с аурипигментом.

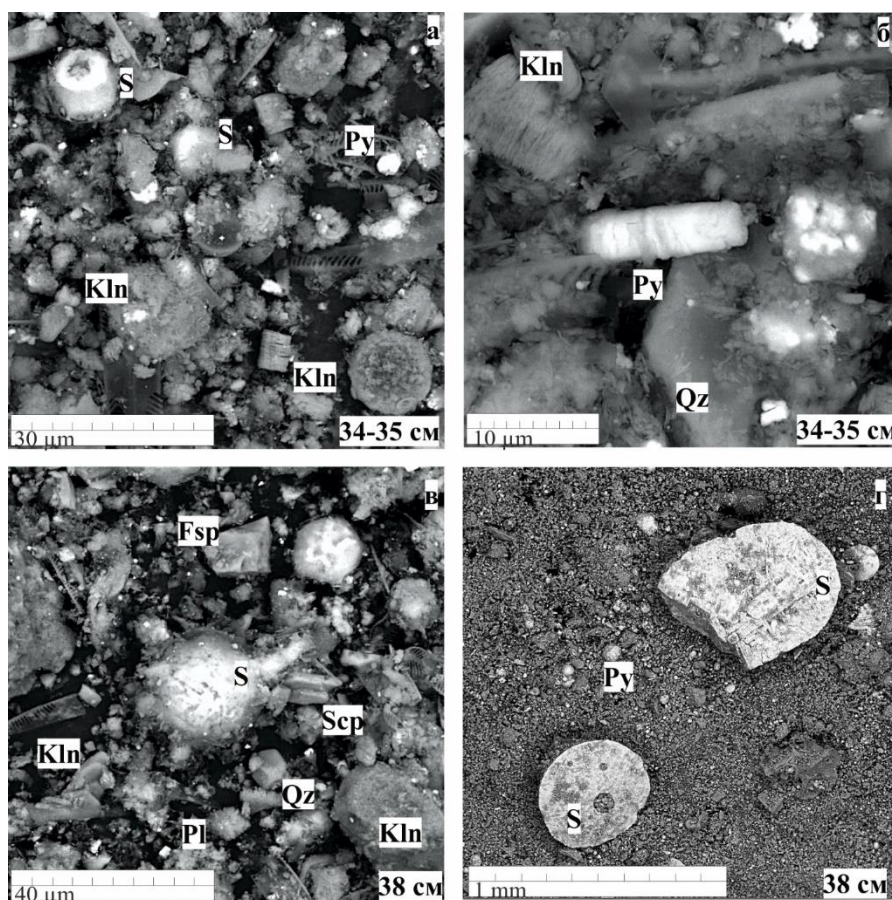


Рисунок 5.57. Минеральный состав донных отложений озера Хлоридное: Gy – гипс; Kln – каолинит; Py – пирит; S – самородная сера, Qz- кварц, Scp- скополит.

Таблица 20. Изотопное отношение углерода и кислорода в валовых пробах донных отложений озера Хлоридное.

Шифр (см)	T= 1 час		T= 24 час		T= 7 суток	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Хлоридное (3-4)	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	-16.2	11.9
Хлоридное (7-8)	нет сигнала	нет сигнала	-10.6	12.1	-12.6	11.7
Хлоридное (15-17)	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	-17.8	10.1
Хлоридное (23-24)	нет сигнала	нет сигнала	-15.2	10.9	-16.9	9.6
Хлоридное (31-32)	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	-18.7	9.4
Хлоридное (38-39)	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	нет сигнала	-23.9	11.3

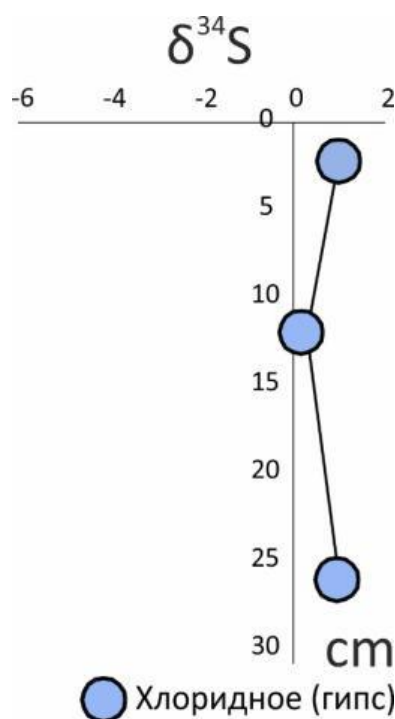


Рисунок 5.58. Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ в гипсах донных отложений озера Хлоридное.

Слой 2 (С-2) (20-30 см)- слой характеризуется высокими значениями Ca ($\text{Ca}_{\text{cp}}=1,63\%$), Rb ($\text{Rb}_{\text{cp}}=31,99\text{ ppm}$), Sr ($\text{Sr}_{\text{cp}}=125\text{ ppm}$), Y ($\text{Y}_{\text{cp}}=25\text{ ppm}$), Mn ($\text{Mn}_{\text{cp}}=299\text{ ppm}$), Zn ($\text{Zn}_{\text{cp}}=47.98\text{ ppm}$), K ($\text{K}_{\text{cp}}=0,69\%$), Nb ($\text{Nb}_{\text{cp}}=3,63\text{ ppm}$) и минимальными – Mo ($\text{Mo}_{\text{cp}}=17.9\text{ ppm}$).

Слой 3 (С-3) (30-40.7 см) – выделяется повышенными содержаниями Sb ($\text{Sb}_{\text{cp}}=244\text{ ppm}$), Cs ($\text{Cs}_{\text{cp}}=8\text{ ppm}$), Ba (247.9 ppm) и минимальными концентрациями всех других элементов.

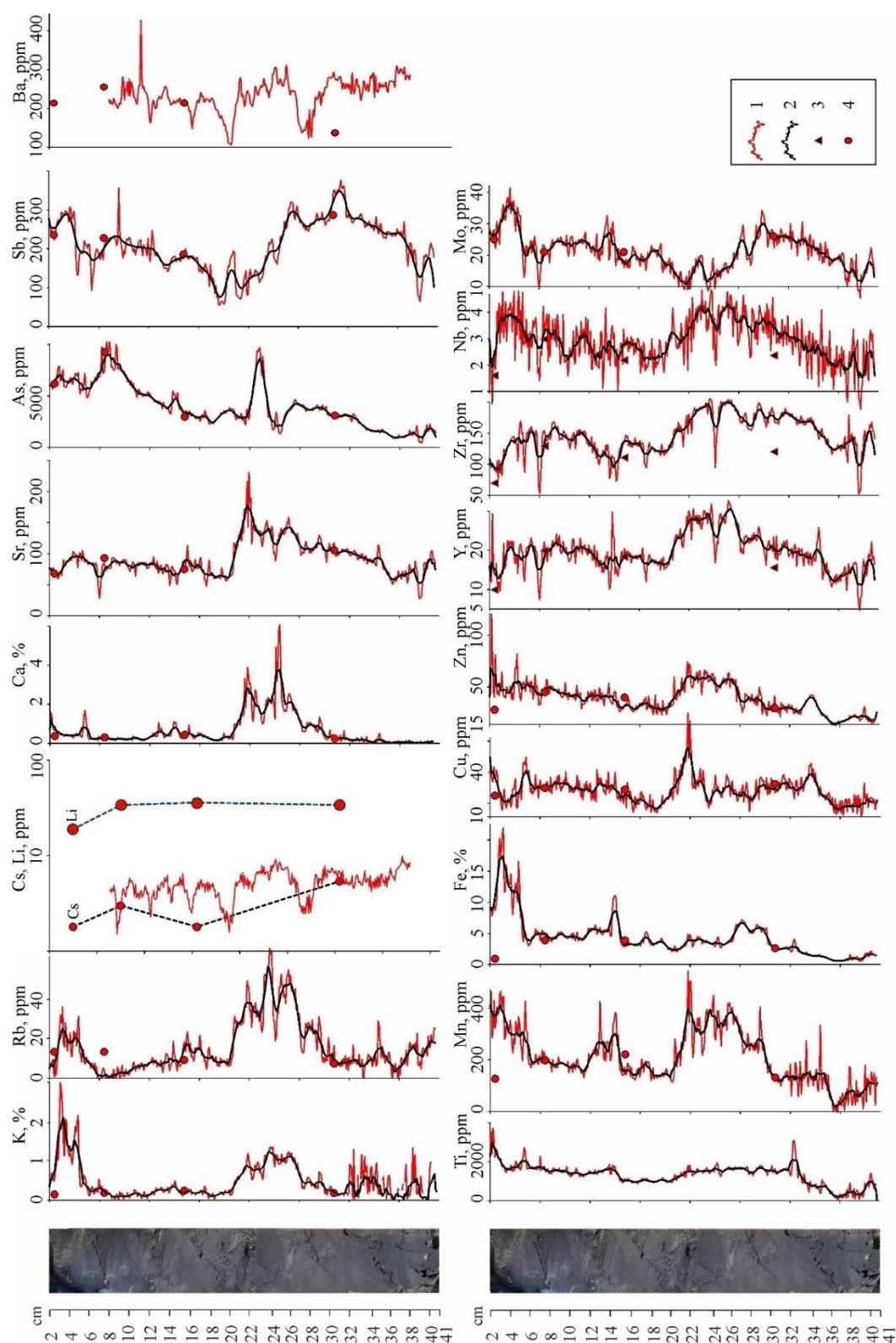


Рисунок 5.59. Распределение химических элементов вдоль керна донных отложений озера Хлоридное, полученные с помощью сканирования РФА-СИ-красная линия (1). Черная линия (2) – высокочастотная шумовая составляющая сигнала удалена. Синие треугольники (3) – значения концентрации хим. элементов, полученные с помощью стандартной методики внешнего стандарта РФА СИ. Красные круги (4) значения концентраций химических элементов, определенных методом ААС.

Из диаграммы нагрузок (рисунок 5.60, а) по первой главной компоненте с положительными нагрузками не выделяется ни один из элементов, наибольшим значением нагрузки выделяется только Мо (0.4). Наибольшие по модулю отрицательные нагрузки по первой компоненте наблюдаются у Sr (-0.91), Y (-0.89), Mn (-0.84), Ca (-0.82), Zn (-0.81), K (-0.79), Rb (-0.76), Zr (-0.7), Nb (-0.66), Cs (-0.51). Во второй главной компоненте наибольшие положительные нагрузки имеют элементы: Sb (0.68), Ba (0.67), Cs (0.57), Zr (0.52) и отрицательные Fe (-0.66), As (-0.44). Третья главная компонента выделяется такими элементами с положительными нагрузками, как: Мо (0.7), Ti (0.66), As (0.61), Fe (0.58). Элементы со значимыми отрицательными нагрузками не выделяются.

В координатах первой и второй главной компоненты можно выделить группы элементов: Ba-Sb, Ca-Mn-Zn-Sr-Y-K-Rb-Nb-Zr и Fe-As. Данные группы элементов можно проинтерпретировать, как факторы вторичного минералообразования: Fe-As (образование пирита), а также, как фактор состава остаточных минералов магматических пород Ca-Mn-Zn-Sr-Y-K-Rb-Nb-Zr. Элементы барий и сурьма часто встречаются в виде минералов барита и антимонита, которые обычно сопровождают друг друга.

На диаграмме значений первой и второй главной компоненты (рисунок 5.60в) по положительным значениям второй главной компоненты выделяется слой 3 (30-40.7 см), а по отрицательным значениям первой главной компоненты слой 2 (20-30 см), в котором наблюдается повышенные значения Ca. Наименьшие значения второй главной компоненты, связанные с образованием сульфидов Fe, наблюдаются в первом слое (0-20 см).

В координатах первой и третьей главной компоненты (рисунок 5.60б) выделяются группы элементов с положительными нагрузками Ti-Fe-As-Sb. Данную группу элементов можно интерпретировать как образование пирита с примесями мышьяка в ассоциации с минералами группы оксидов титана и антимонита. По значениям третьей главной компоненты слои донных отложений озера Хлоридное не обособляются, но наибольшие значения третьей главной компоненты фиксируются для первого и третьего слоя.

Вейвлет и Фурье анализ, проведенный для набора данных об элементном составе донных отложений для озера Хлоридное не выявил периодических осцилляций в структуре сигналов.

Резюме к параграфу 5.2.2

Анализ распределения ^{210}Pb показывает, что процесс формирования донных отложений озера Хлоридного носил беспокойный характер и имело место перемешивание, по крайней мере, верхних слоев (0-10см) осадка.

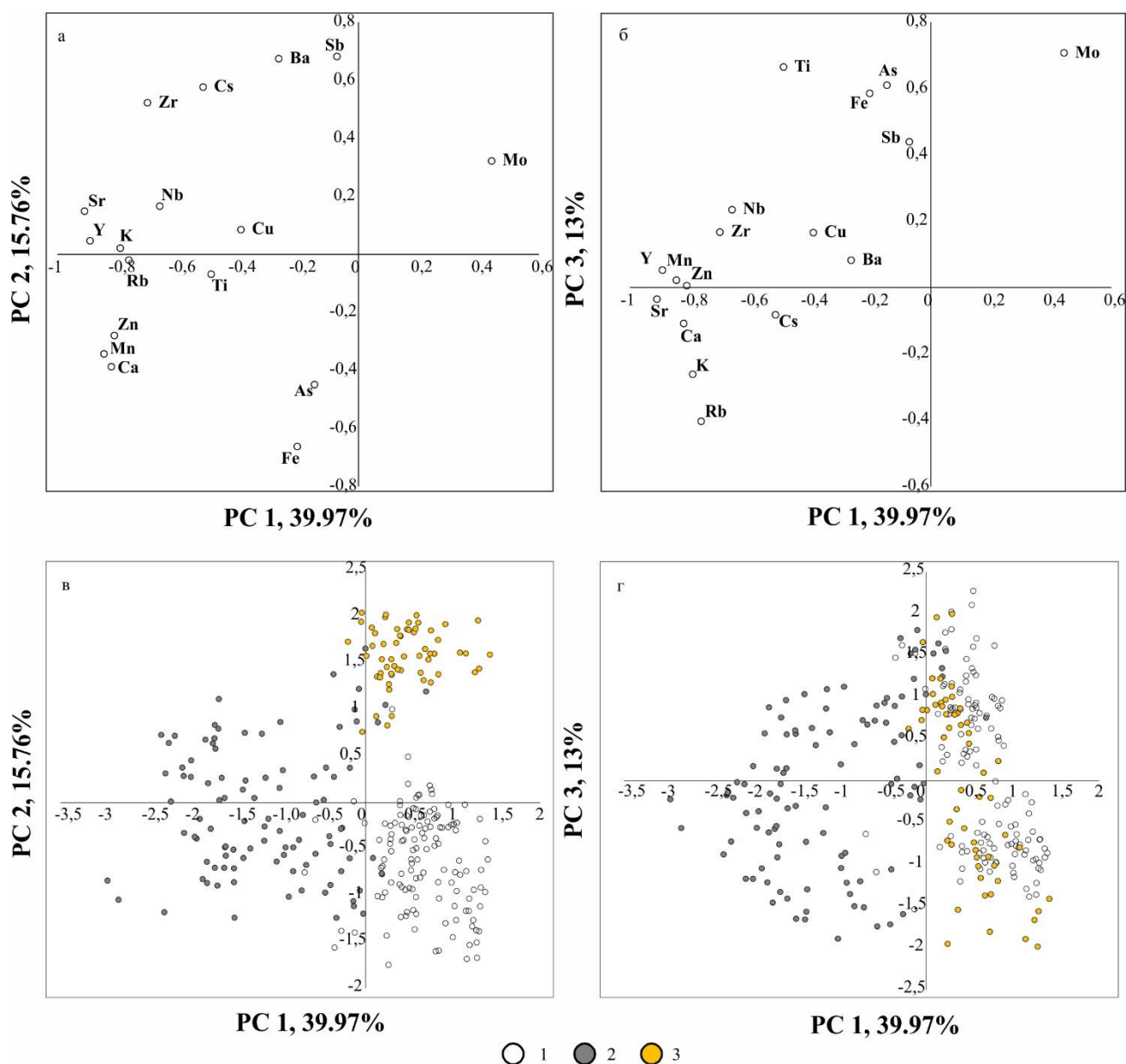


Рисунок 5.60. Диаграмма данных по составу донных отложений оз. Хлоридное методом РСА (логнормированные данные): (а) в координатах первой и второй главной компоненты; (б) в координатах первой и третьей главной компоненты, (в), (г) – тоже самое в значениях главной компоненты. В процентах указан вес соответствующей главной компоненты (PC). 1 – слой 1 (2-20 см), 2 – слой 2 (20-30 см)-, 3– слой 3 (30-41 см).

Разрез донных отложений оз. Хлоридное представляет собой смесь каолинита, самородной серы, пирита, гипса и кварца. В качестве типичных примесей в глинистых минералах содержится Ti, Fe, Ca, K.

Распределение химических элементов вдоль керна озера Хлоридное выполненное методом РФА-СИ с шагом один миллиметр не выявило следов концентрирования химических элементов похожих на то, что наблюдается в озере Фумарольное – концентрации K, Rb, Cs, Li,

Ca, Sr, As, Sb, Br, Ti значительно ниже, чем в оз. Фумарольное. Распределение редких щелочных элементов в донных отложениях озера Хлоридное определяется соотношением $\text{Li:Rb:Cs} = 100:40:20$, не свойственным для донных осадков и горных пород.

На основании анализа распределения концентраций химических элементов вдоль керна донных отложений, а также на основании результатов статистического анализа методом главных компонент выделяются три слоя (C1 (2-20 см), C2 (20-30 см), C 3 (30-41) см) с различными содержаниями химических элементов, отражающими минеральный состав.

Так в слое C1 и C2 преобладающим фактором осадкообразования, является образование самородной серы на что указывают данные СЭМ и статистического анализа в то время, как в слое C-3 главным фактором является совместное осаждение барита и антимонита. В слое 2 при этом также фиксируется образование гипса. По данным статистического анализа образование пирита в осадке не приурочено к определенному интервалу.

Исследования соотношения изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в валовых пробах донных отложений озера Хлоридное показало, что поле изотопных отношений C-O характеризуется низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$, что может указывать на формирование карбонатных минералов при участии микроорганизмов, при этом карбонатных минералов минералогическими методами выявлено не было что не удивительно при таком низком pH около 3. Однако нельзя исключать возможности образования карбонатных минералов по механизму, описанному в [Заварзин и др, 1989; Лазарева, 2012]. Изотопное отношение серы $\delta^{34}\text{S}$ измеренное в гипсах, отобранных с различных глубин близко к метеоритному составу $S=0$.

Вейвлет и Фурье анализы не показали наличие значимых периодических частот в структуре данных, что можно объяснить активным перемешиванием слоев донных отложений озера Хлоридное, потоками выходящих газов, что подтверждается также данными о распределении ^{210}Pb .

5.2.3. Сизый котел

Донные отложения котла Сизый были опробованы до глубины 41 см. Параллельно были отобраны верхние слои донных отложений (20 см) для изучения распределения ^{210}Pb . Визуально донные отложения котла Сизый разделяются на два горизонта: до глубины 35 см донные отложения имеют однородную структуру и текстуру и во влажном состоянии представляет собой темно-серое илистое вещество, с глубины 35 см до 41 см осадок приобретает белый цвет, становится более твердым и менее пластичным (рисунок 5.61)

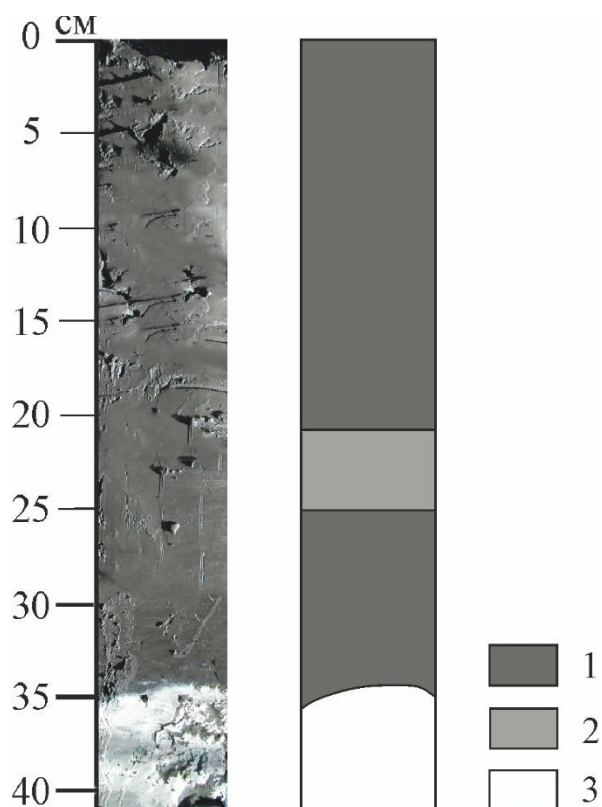


Рисунок 5.61. Колонка донных отложений термального котла Сизый. 1– каолинит-сметитовый осадок с большим количеством пирита и диатомовых; 2– смектит-каолинитовый осадок с большим количеством сульфатных минералов; 3 – каолинит-сметитовый осадок с кристобалитом и кварцем

Датирование и скорость осадконакопления

Содержание ^{210}Pb относительно равномерно и медленно убывает с глубиной (рисунок 5.62). На глубине 20 см, содержание изотопа ^{210}Pb составляет 9.2 Бк/кг или 0,0014 Бк/см² (таблица 21).

Таблица 21. Распределение ^{210}Pb в верхних горизонтах донных отложений котла Сизый.

Интервал. см	Сухой вес*		^{210}Pb . Бк/кг	^{226}Ra . Бк/кг	$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} (A_1)$ **		$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} (A_2)$ **. Бк/см ²	Возраст. лет	Временной интервал
	гр	гр/см ²			Бк/кг	Бк/см ²			
0	9.75	0.15	858.2	2.62	855.6	0.131	0.733	5	2007-2012
0-0.6	10.05	0.16	666.5	4.96	661.5	0.105	0.629	10	2002-2012
0.6-1.3	10.92	0.17	619.2	4.36	614.84	0.106	0.523	16	1996-2002
1.3-2	10	0.17	574.9	3.66	571.25	0.090	0.433	22	1990-1996
2-2.6	11	0.18	553.2	12.81	540.40	0.093	0.340	30	1982-1996
2.6-3.3	11.2	0.17	466.3	3.68	462.63	0.081	0.259	39	1973-1982
3.3-4	11.1	0.18	482.2	8.67	473.50	0.083	0.176	51	1961-1973

Интервал. см	Сухой вес*		^{210}Pb . Бк/кг	^{226}Ra . Бк/кг	$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} (A_1)$ **		$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ (A_2) **, Бк/см ²	Возраст. лет	Временной интервал
	гр	гр/см ²			Бк/кг	Бк/см ²			
5.2-6.6	11.2	0.18	448.2	12.51	435.72	0.077	0.099	70	1942-1954
8-9.3	11.3	0.19	260.6	6.87	253.71	0.045	0.054	89	1923-1935
9.3-10.6	12.12	0.16	197.9	3.57	194.34	0.037	0.017	126	1886-1923
12-13.3	10.10	0.17	33.2	9.43	23.74	0.004	0.013	134	1878-1886
12.3-14.6	10.76	0.18	27.9	1.89	26.01	0.004	0.009	147	1865
14.6-16	11.5	0.18	17.2	7.21	9.98	0.002	0.007	154	1858
16-17.3	11.5	0.18	18.7	0.72	18.00	0.003	0.004	174	1838-1858
17.3-18.6	10.6	0.17	15.6	0.66	14.92	0.002	0.001	206	1806-1838
18.6-20	9.84	0.15	10.9	1.65	9.26	0.001			
Сумма:					0.864				

*) радиус колонки – 4.5 см; **) A_1 – активность слоя; **) A_2 – интегральная активность ниже датированного горизонта. $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} = ^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$ (избыточный («атмосферный») ^{210}Pb).

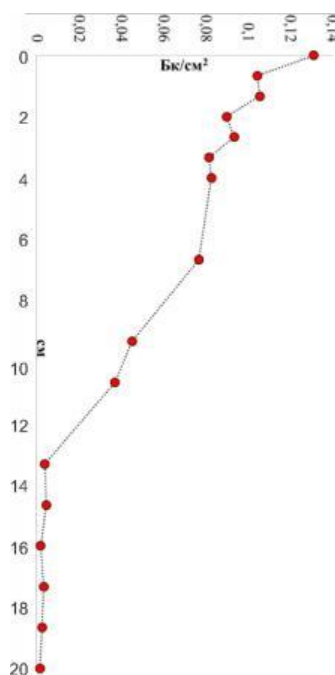


Рисунок 5.62. Распределение ^{210}Pb в верхних горизонтах донных отложений котла Сизый.

Согласно, методике измерения возраста формирования донных отложений, для нахождения горизонта с нулевым содержанием ^{210}Pb было произведено интерполирование, которое показало, что глубина этого горизонта составляет 22.3 см, а, следовательно, скорость осадконакопления равняется 0.72 мм/год. Колонка осадка длиной 41см, при условии

равномерной скорости осадконакопления охватывает временной интервал в 570 лет, с 2012 года по 1440 год.

Минеральный состав вещества (рентгенофазовый анализ, СЭМ)

Исследования минерального состава рентгенофазовым анализом показали, что до глубины 35 см осадок сложен преимущественно пиритом с небольшим количеством каолинит-сметитового осадка, также присутствует плагиоклаз, кварц, гипс (рисунок 5.63, 1.5–2.5 см).

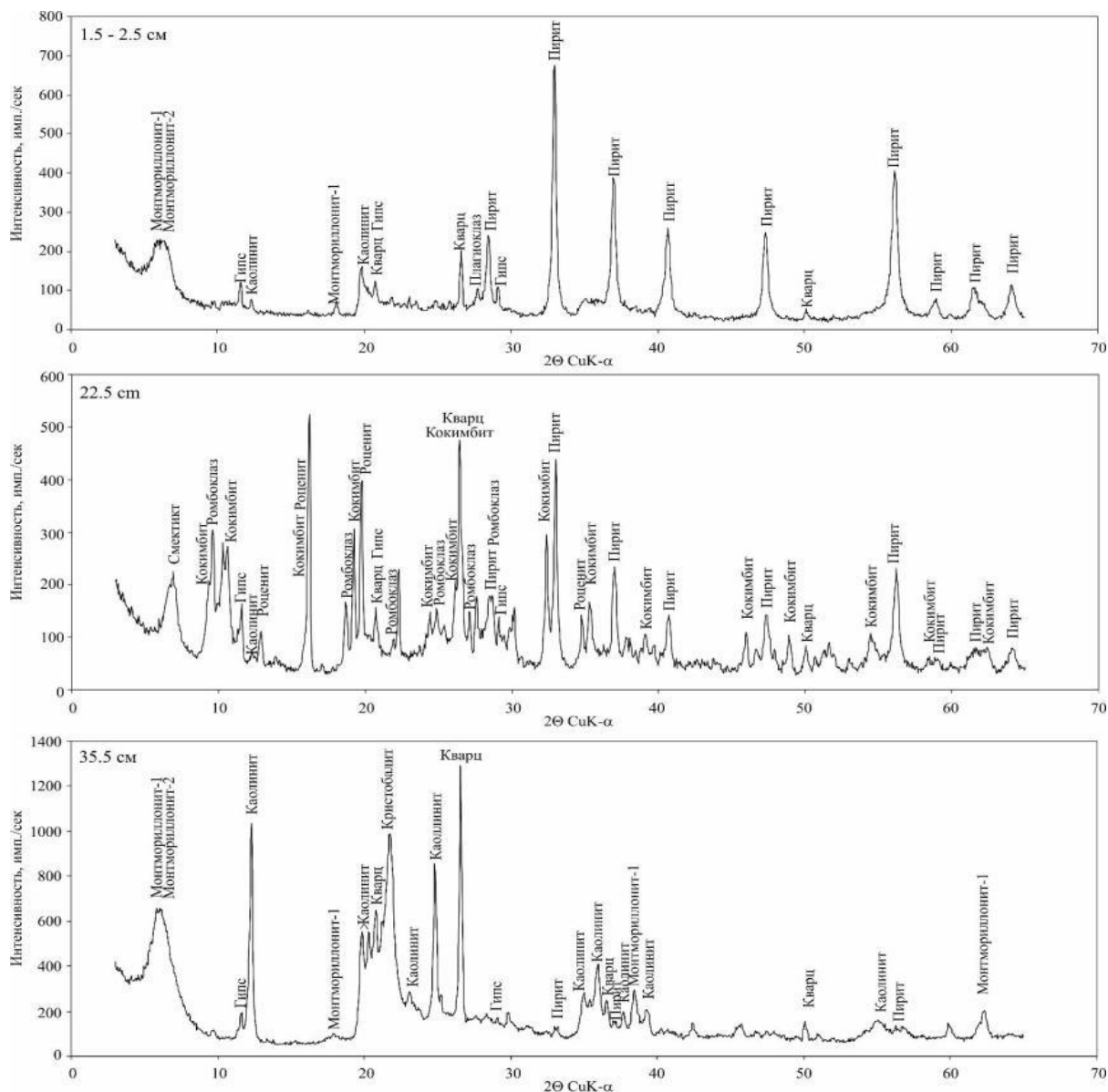


Рисунок 5.63. Минеральный состав донных отложений котла Сизый по данным рентгенофазового анализа.

Пирит в основном имеет коллоидную шарообразную форму. Отдельные шары в диаметре не превышают 10 мкм (рисунок 5.64). Подобные образования формируются в грифоне источника Термофильный за счет гидрохимического осаждения пирита из термального раствора после выхода его на поверхность [Лазарева, 2012]. Примечательно, что

в пирите при анализе обнаруживается Mn до 1%. Редко в осадке можно наблюдать кубические или октаэдрические кристаллы пирита (рисунок 5.66а).

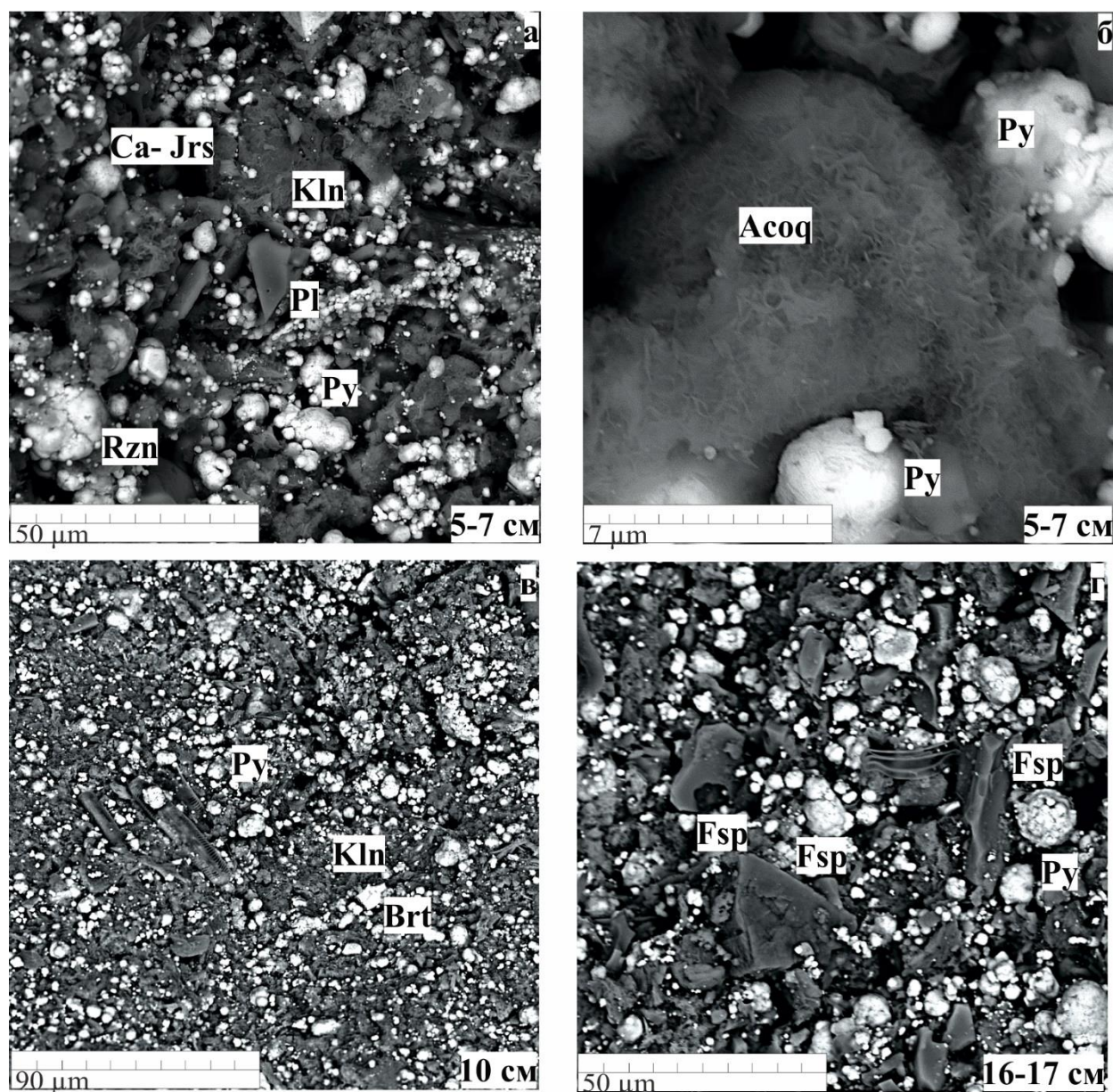


Рисунок 5.64. Минеральный состав донных отложений котла Сизый: Gy – гипс; Kln – каолинит; Qz – кварц; Pl – плагиоклаз; Py – пирит; Rzn – роценит; Ca-Jrs– кальциевый ярозит; Acoq– алюмококимбит; Brt – барит; Fsp– калиевый полевой шпат. По данным СЭМ

Присутствуют обломки магматических минералов и пород, представленные преимущественно плагиоклазом и калиевым полевым шпатом (рисунок 5.64а, г;). Наблюдаются в небольших количествах барит (рисунок 5.64в), ильменит (рисунок 5.66а, б) и различные сульфатные минералы, представленные кальциевым ярозитом, алюмококимбитом ($\text{FeAl}(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) (рисунок 5.64а, б). В глинистых минералах в качестве примесей

содержится Ti (TiO_2 до 1.2%), Fe (FeO до 5.5 %), Ca (CaO до 0.31%), редко в качестве примеси встречается K (K_2O до 0.22%).

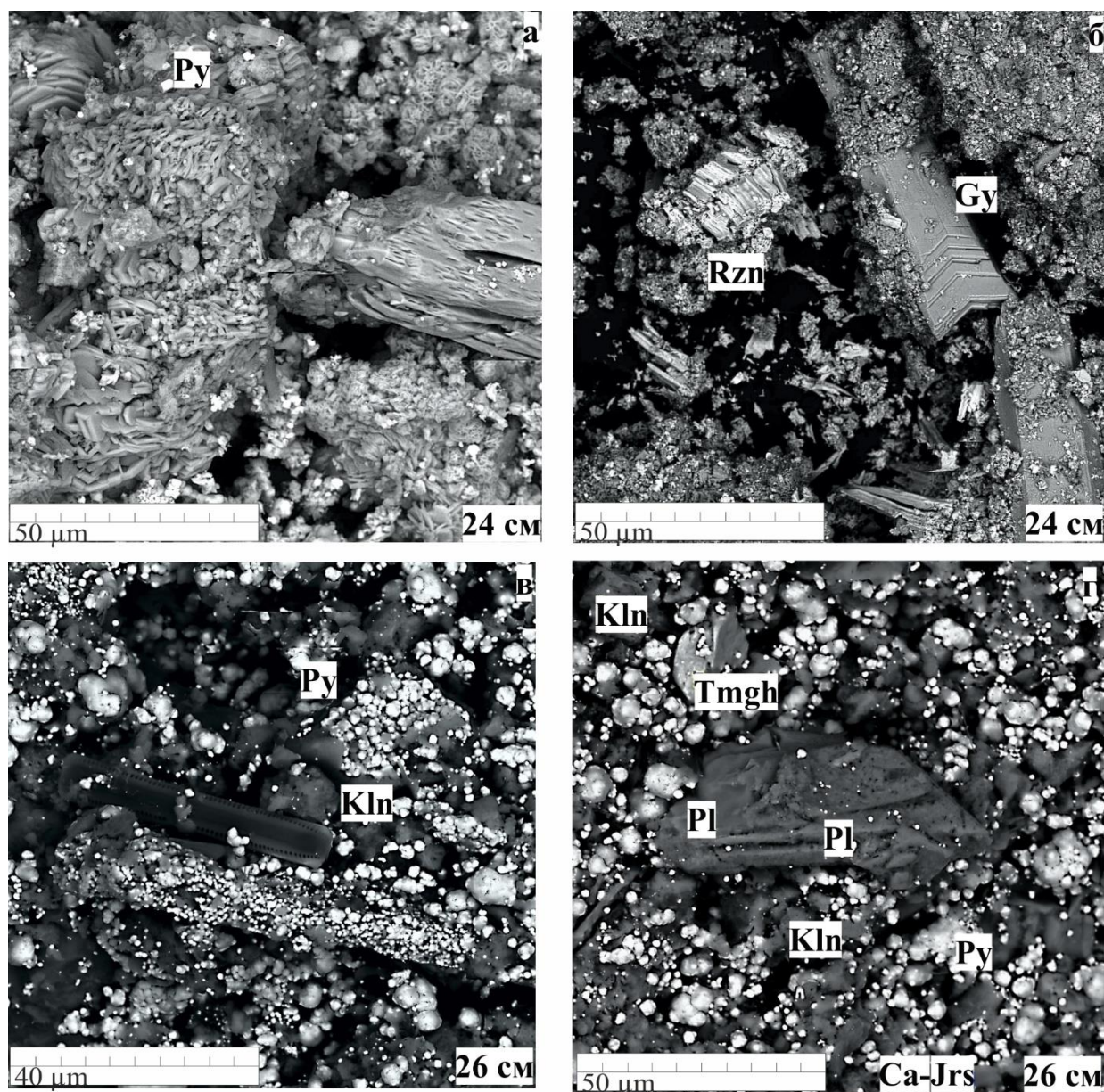


Рисунок 5.65. Минеральный состав донных отложений котла Сизый. Gy – гипс; Kln – каолинит; Qz – кварц; Pl – плагиоклаз; Py – пирит; Rzn – роценит (установлен методом рентгенофазового); Ca-Jrs – кальциевый ярозит; Acoq – алюмококимбит; Brt – барит; Fsp – калиевый полевой шпат. По данным СЭМ.

На глубине 22.5 см выделяется горизонт, в основном сложенный пиритом с примесью смектита и каолинита, но содержащий значительное количество сульфатных минералов. Рентгенофазовым анализом установлено присутствие: алюмококимбита ($\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0.5$), гипса, ромбиклаза ($\text{HFe}_3^+(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), роценита ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),

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 ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12-36\text{H}_2\text{O}$) (рисунок 5.63, 5.65).

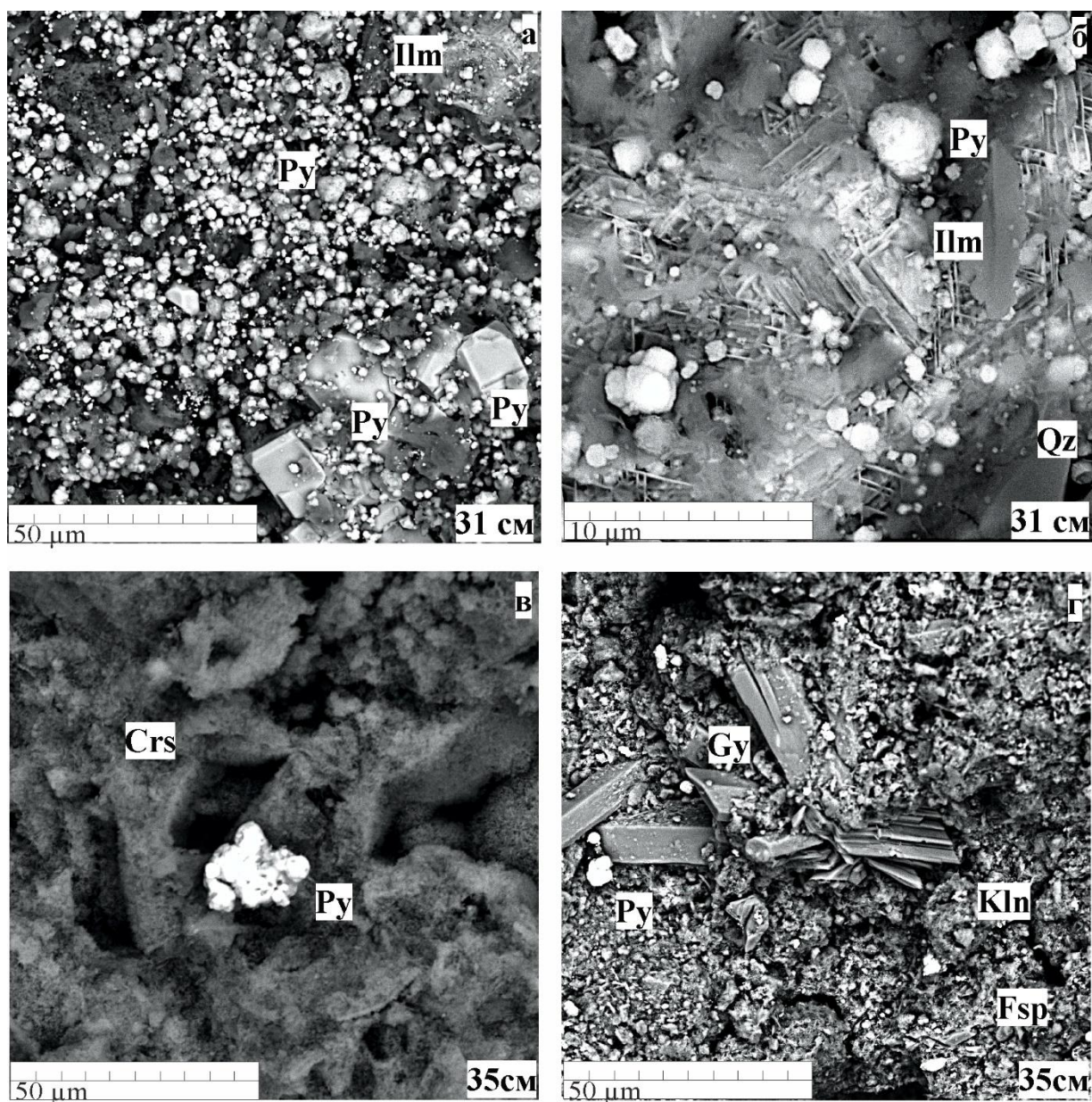


Рисунок 5.66. Минеральный состав донных отложений котла Сизый. Gy – гипс; Kln – каолинит; Qz – кварц; Pl – плагиоклаз; Py – пирит; Rzn – роценит; Ilm – ильменит; Aсоq – алюмококимбит; Brt – барит; Fsp – калиевый полевой шпат; Crs – кристобалит. по данным СЭМ

От 35 до 40.6 см вещество донного осадка представлено пластичным илистым белым материалом, основу которого составляют по данным рентгенофазового анализа кристобалит, кварц, каолинит и смектит, с небольшим количеством коломорфных выделений пирита, кристаллов гипса (рисунок 5.66в, г), встречается алунит и барит (рисунок 5.67).

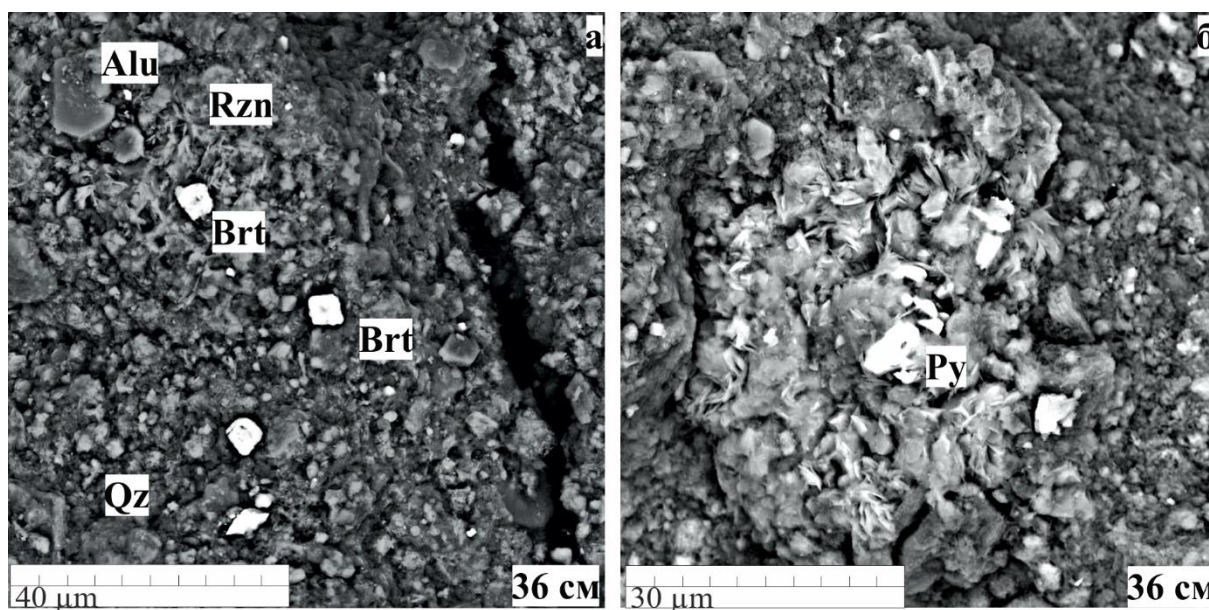


Рисунок 5.67. Минеральный состав донных отложений котла Сизый: Gy – гипс; Alu – алунит; Qz – кварц; Brt – барит; Py – пирит; Rzn – роценит. По данным СЭМ.

Изотопный состав углерода, кислорода и серы в минералах донных отложений котла Сизый

Исследование изотопного отношения состава кислорода и углерода в валовых пробах донных отложений котла Сизый, было выполнено по стандартной методике, результаты представлены в таблице 22.

После часа воздействия ортофосфорной кислоты на валовые образцы донных отложений сигнала (выделение CO_2) не наблюдается; после 24 часов изотопное отношение углерода в валовых пробах характеризуется относительно высокими значениями и $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от -9.1‰ до -4.6‰, а изотопное отношение кислорода $\delta^{18}\text{O}$ изменяется от 10.1‰ до 13.2‰. При дальнейшем последовательном выщелачивании вещества H_3PO_4 , через семь суток, изотопное отношение $\delta^{13}\text{C}$ утяжеляется и изменяется от -13‰ до -5.2‰, а изотопное отношение кислорода $\delta^{18}\text{O}$ остается на том же уровне и изменяется от 9.5‰ до 14.1‰.

Таблица 22. Изотопное отношение углерода и кислорода в валовых пробах донных отложения котла Сизый

Шифр (см)	T= 1 час		T= 24 час		T= 7 суток	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Сизый Котел (13-14)	нет сигнала	нет сигнала	-7.1	12.6	-13	14.1
Сизый Котел (20-21)	нет сигнала	нет сигнала	-6.6	10.1	-5.2	9.5
Сизый Котел (26-27)	нет сигнала	нет сигнала	-4.6	13.2	-8.2	13

Сизый Котел (30-31)	нет сигнала	нет сигнала	-9.1	11.7	-7	11.4
---------------------	----------------	----------------	------	------	----	------

Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$, исследованный в гипсах, отобранных из интервалов 0-1 см и 10-12 см и в пирите с глубины 25 см показан на рисунке 5.68. Изотопное отношение $\delta^{34}\text{S}$ в гипсах на исследуемых интервалах составляет -5 ‰, а в $\delta^{34}\text{S}$ пирите - -3‰, (рисунок 5.68).

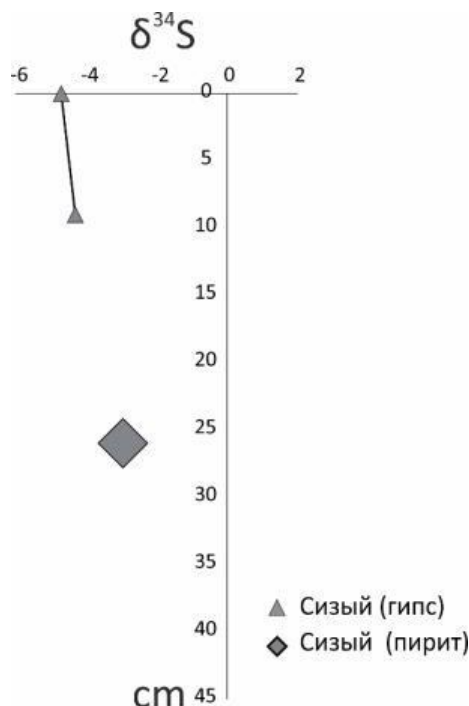


Рисунок 5.68. Изотопные отношения $\delta^{34}\text{S}$ в гипсах и пирите донных отложений котла Сизый

Рентгенофлуоресцентный анализ. Статистическая обработка, вейвлет и Фурье анализы данных РФА-СИ.

На основании анализа распределения элементов, по данным РФА-СИ (рисунок 5.69) и статистического анализа методом главных компонент (рисунок 5.70), колонка донных отложений котла Сизый разделяется на четыре слоя. Слой 1 – от 0 до 13 см; слой 2 – от 13 до 33 см за исключением интервала 22-25 см, представляющего сульфатный слой, слой 3– 22-25 см и слой 4 – от 33 до 40.6 см.

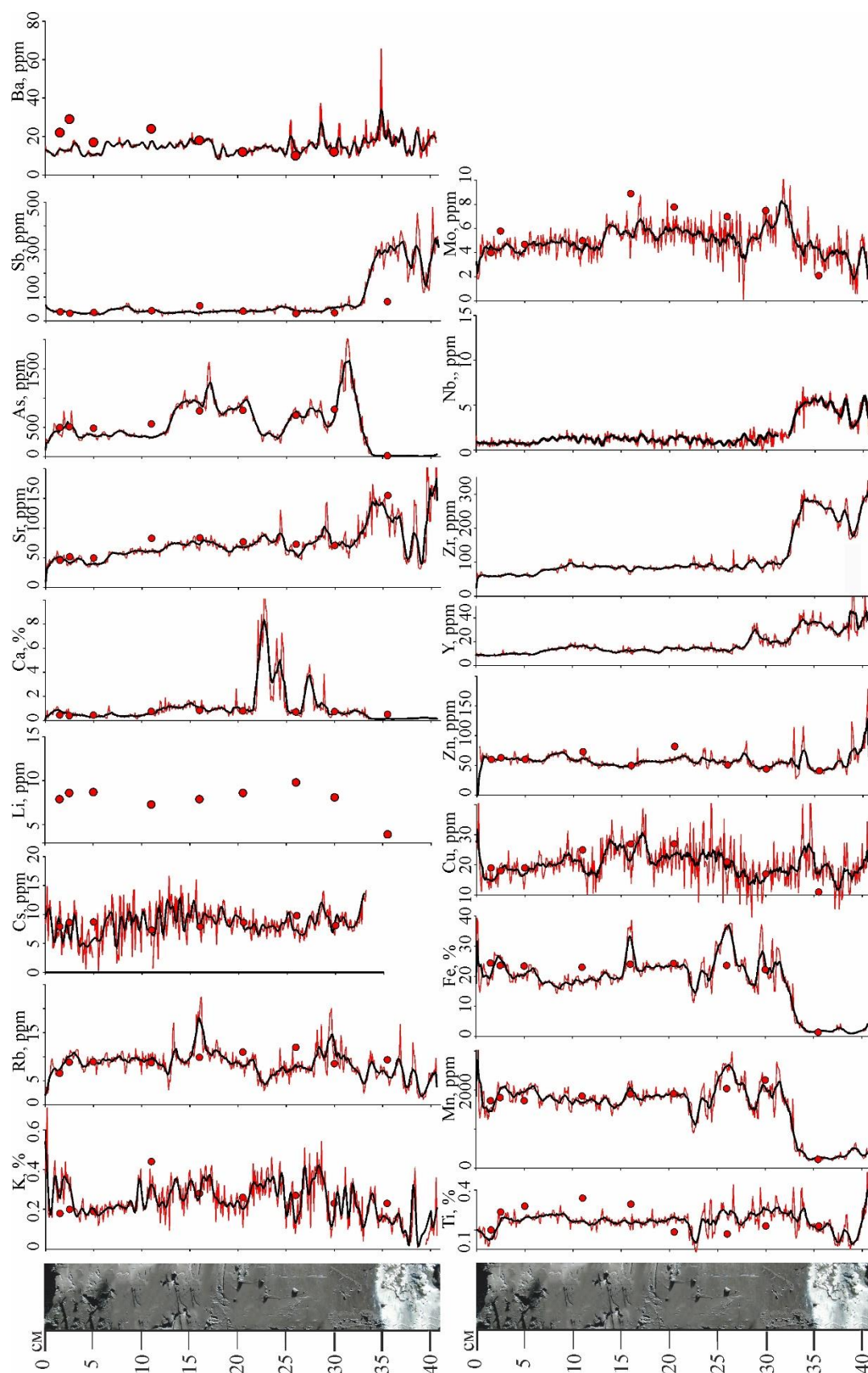


Рисунок 5.69. Распределение химических элементов вдоль керн донных отложений Сизого котла, полученные с помощью сканирования РФА-СИ (красная линия). Черная линия – высокочастотная часть спектра удалена. Красные круги значения концентраций химических элементов, определенных методом ААС.

Слой 1 (0-13 см). Первый слой наиболее хорошо выделяется на основании распределения К: в интервале 0–4 см его содержание $0,3 \pm 0,06$ %, в интервале 4–10 см оно ниже (около 0,2 %) и очень равномерное. Помимо К в слое 1 определены наиболее низкие по разрезу содержания Sr (49 ± 10 ppm), Ba ($13,7 \pm 2,6$ ppm), Sb (41 ± 11 ppm), Y ($11 \pm 2,7$ ppm) и Zr ($69 \pm 13,7$ ppm). Содержания Ca составляют $0,47 \pm 0,22$ %, Rb – $8,8 \pm 1,9$ ppm, Ti – $0,24 \pm 0,04$ %, Mn – 1860 ± 400 ppm, Fe – $20,3 \pm 4$ %, Cu – 22 ± 3 ppm, Zn 62 ± 6 ppm, As – 390 ± 95 ppm. Слой характеризуется очень равномерным распределением большинства элементов и резким увеличением в верхней части концентраций К, Fe, Cu и Mn (рисунок 5.69). Содержание таких элементов, как: Mn, Fe, Zn, Ti и Rb в слое превышает средние значения по разрезу.

Слой 2 (13-22; 25-33 см). Второй слой отличается относительно высоким содержанием по колонке и неоднородным распределением К ($0,27 \pm 0,09$ %), Ca ($1,6 \pm 1,9$ %), Rb ($9,2 \pm 3$ ppm), Ti ($0,25 \pm 0,05$ %), Fe ($22,6 \pm 5,6$ %), Cu ($21 \pm 4,5$ ppm), As (750 ± 330 ppm). Содержания Sr ($72 \pm 12,8$ г/т), Ba ($14,6 \pm 3,6$ г/т) и Zn ($55,2 \pm 7,6$ г/т) слабо меняются, за исключением, локальных интервалов в нижней части слоя (рисунок 5.69). Концентрации Sb (44 ± 11 ppm), Y ($15,4 \pm 4,5$ ppm) и Zr ($89,4 \pm 11$ ppm) наиболее выдержанные по интервалу, Mn – достаточно равномерные (1855 ± 350 ppm), несколько увеличиваются в нижней части слоя.

Слой 3 (22-25 см). Слой характеризуется осадками обогащенными сульфатами и хорошо выделяется на рисунке 5.69 по резкому увеличению содержания Ca ($Ca_{ср}=1\%$), которое обеспечивается присутствием гипса.

Слой 4 (33-40.6 см) наиболее резко выделяется по содержанию элементов: Ca ($0,16 \pm 0,04$ %), Rb ($6,1 \pm 3$ ppm), Ti ($0,2 \pm 0,07$ %), Mn (320 ± 110 ppm), Fe ($1,9 \pm 0,8$ %), As ($15,4 \pm 10,6$ ppm), – концентрации ряда элементов – более чем на порядок ниже, чем в вышележащем интервале. Резко возрастают концентрации Sr (110 ± 49 ppm), Sb (275 ± 75 ppm), Y (35 ± 10 ppm), Zr (250 ± 40 ppm), в меньшей мере Ba ($18,5 \pm 7$ ppm) и Zn (60 ± 26 ppm), с крайне неравномерным распределением.

Проведенный статистический анализ методом главных компонент по химическому составу донных отложений котла Сизый показал, что вклад четырех главных компонент в суммарную дисперсию составляет 77 %.

Из диаграммы нагрузок (рисунок 5.70) по первой главной компоненте с положительными нагрузками выделяется группа элементов: Cs (0,88), Sb (0,95), Nb (0,28), Y (0,85), Zr (0,95). Отрицательную нагрузку имеют элементы Fe (-0,98), As (-0,93), Mn (-0,97), Ca (-0,65). Во второй главной компоненте наибольшие отрицательные нагрузки имеют элементы: К (0,69), Мо (0,63), Ti (0,47), Sr (-0,7) и Cu (-0,49). Положительных значимых нагрузок не наблюдается.

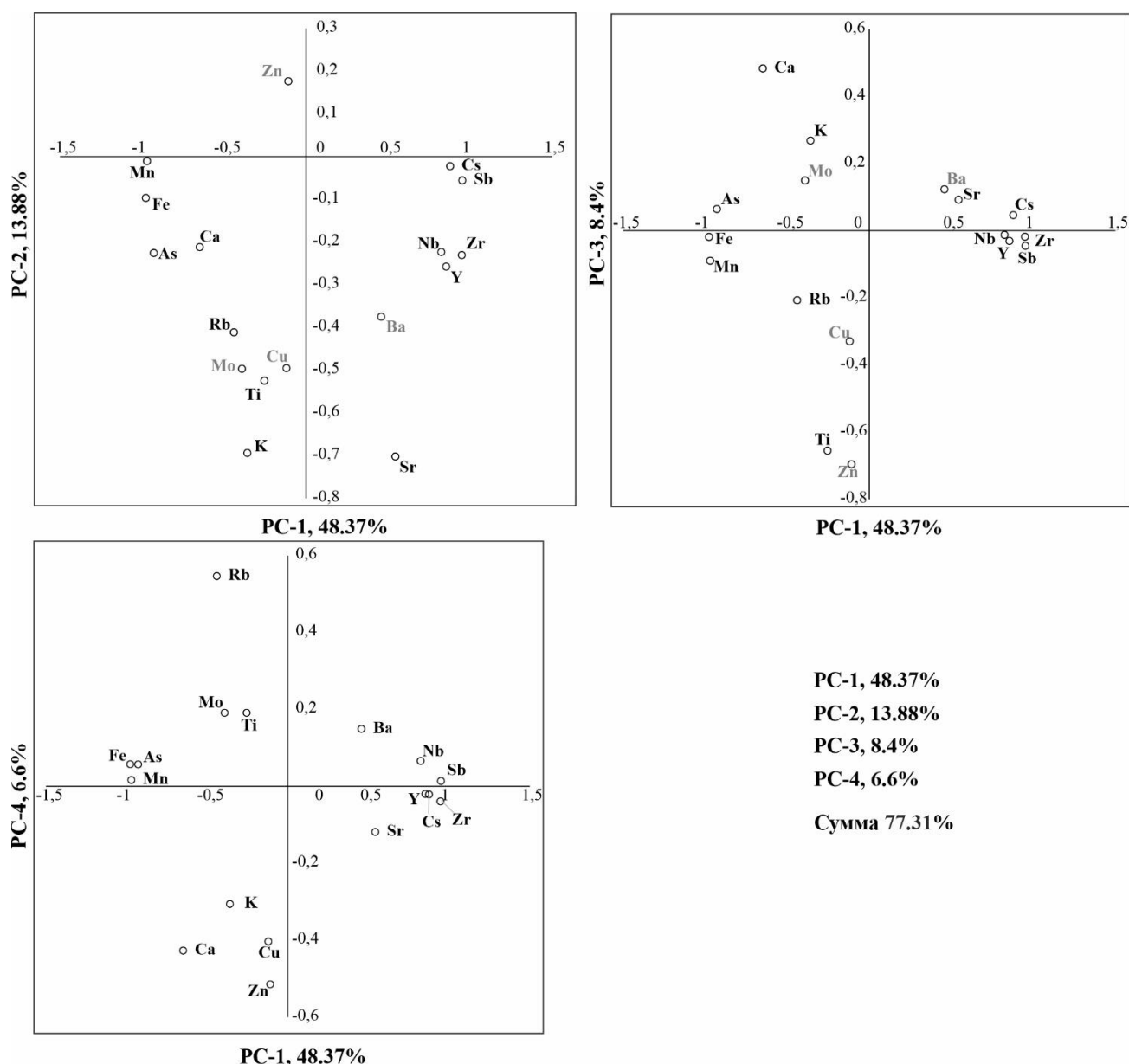


Рисунок 5.70. Диаграмма данных по составу донных отложений котла Сизый методом РСА (после логарифмирования): (а) в координатах первой и второй главной компоненты; (б) в координатах первой и третьей главной компоненты, (в) в координатах первой и четвертой главной компоненты. В процентах указан вес соответствующей главной компоненты (РС).

В поле координат первой и второй главной компоненты выделяются группы элементов: Mn-Fe-As; Cs-Sb-Nb-Y-Zr. На диаграмме значений (рисунок 5.71а) первой и второй главной компоненты по положительным значениям первой главной компоненты выделяется слой 4. При интерпретации главных компонент необходимо учесть, что согласно таблице коэффициентов детерминации (таблица 23) в рамках построенной модели элементы Cu, Zn, Mo, Ba остались необъяснёнными (коэффициент детерминации меньше 0,5). Что касается других элементов, то группа Cs - Sb - Nb - Y - Zr отражает увеличение концентрации этих

элементов в третьем слое (в основном состоящем из кристобалита и каолинита). К сожалению, в рамках данного исследования не удалось определить, как причину этого увеличения, так и возникновение данной ассоциации элементов. Элементы Fe-As-Mn описывают процесс образования сульфидов Fe в осадке, из которых по данным рентгенофазового анализа (рисунок 5.63) по большей части состоят верхние интервалы (0-33 см) донных отложений котла Сизый, что подтверждается значениями первой и второй главной компоненты (рисунок 5.71а), по которым эти слои резко разделяются. Наличие марганца характерно для гидротермальных разновидностей пирита [Шевкунов и др., 2018; Зобенько и др., 2018, Large R. R. et al 2009; Масленникова и др., 2002].

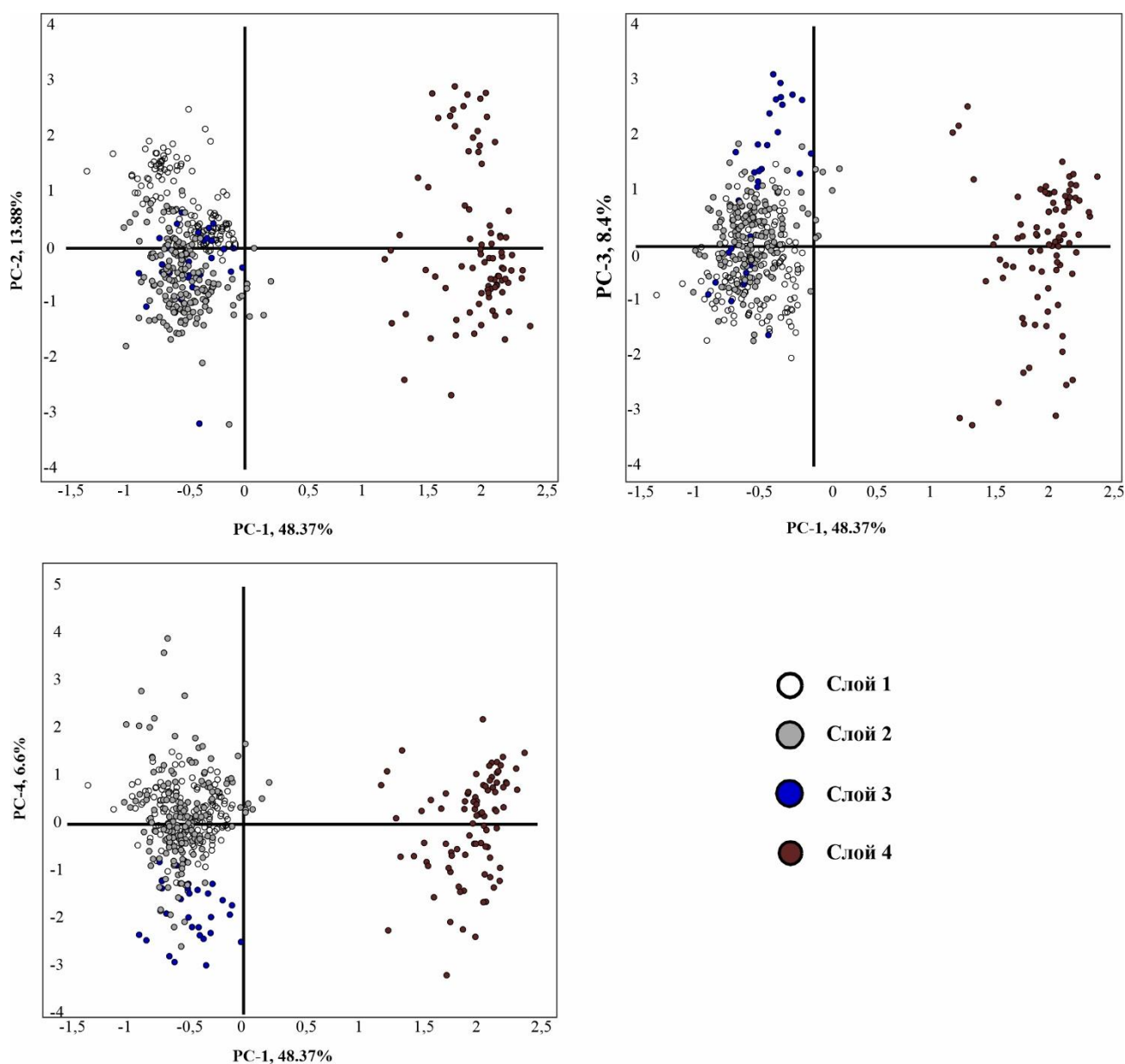


Рисунок 5.71. Диаграмма данных по составу донных отложений котла Сизый методом РСА (после логарифмирования): (а) в значениях первой и второй главной компоненты; (б) в

значениях первой и третьей главной компоненты, (в) в значениях первой и четвертой главной компоненты. В процентах указан вес соответствующей главной компоненты (РС).

У третьей главной компоненты (рисунок 5.70б) положительные нагрузки установлены у Са (0,48) отрицательные у Ti (-0,66). По значениям третьей и первой главной компоненты выделяется слой 3, который по данным СЭМ и РФА богат сульфатными минералами. Таким образом третью главную компоненту можно интерпретировать, как фактор образования гипса.

Для четвертой главной компоненты значимые положительные факторные нагрузки выявлены для Rb (0,55), а отрицательные для Са (-0,43), Zn (-0,51) по значениям третьей и первой главной компоненты выделяется слой 3, но и в слое 4 есть интервалы со значимыми отрицательными значениями 4 главной компоненты. Данную ассоциацию элементов можно интерпретировать как образование сульфатных минералов типа бойлета и роценита.

Таблица 23. Таблица коэффициентов детерминации

	From Factor 1	From Factor 2	From Factor 3	From Factor 4	Multiple R- Square
K	0.13	0.61	0.68	0.77	0.59
Ca	0.42	0.47	0.70	0.88	0.78
Ti	0.06	0.34	0.77	0.81	0.72
Mn	0.94	0.94	0.95	0.95	0.97
Fe	0.95	0.96	0.96	0.97	0.97
Cu	0.01	0.26	0.37	0.53	0.25
Zn	0.01	0.04	0.53	0.79	0.33
As	0.86	0.91	0.92	0.92	0.95
Rb	0.19	0.36	0.41	0.70	0.50
Sr	0.30	0.79	0.80	0.81	0.78
Y	0.73	0.80	0.80	0.80	0.86
Zr	0.90	0.95	0.95	0.95	0.96
Nb	0.68	0.73	0.73	0.73	0.73
ba	0.21	0.35	0.36	0.39	0.31
Sb	0.90	0.91	0.91	0.91	0.91
Mo	0.15	0.40	0.42	0.46	0.42
Cs	0.77	0.77	0.77	0.77	0.75

Вейвлет анализ распределения химических элементов показал, что в спектре химических элементов отсутствуют значимые периодические составляющие.

Резюме к параграфу 5.2.3

Донные отложения котла Сизый (0-41 см) по данным распределения ^{210}Pb сформировались за период в 570 лет. Выделяются четыре слоя, отличающиеся по минеральному и химическому составу.

В нижней части колонки вещество осадка представлено кристобалитом, кварцем, каолинитом и смектитом, с небольшим количеством колломорфных выделений пирита и кристаллов гипса. С глубины 35 см химический и минеральный состав донных отложений в котле Сизый резко изменяется: содержание ряда химических элементов – Mn, Fe, Cr, Mo, Br, As резко, на несколько порядков, возрастает; в тоже время концентрация таких элементов, как Cs, Sb, Zr катастрофически уменьшается. В минеральном составе преобладает пирит, колломорфной шарообразной формы со смектитом. Такой минеральный состав прослеживается по всей глубине разреза, за исключением интервала 21-26 см, на котором по данным СЭМ и РФА обнаружено значительное количество сульфатных минералов. В осадке этого слоя установлены: кокимбит ($\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0,5$), гипс, ромбоклаз ($\text{HFe}_3+(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), роценит ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 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 ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12-36\text{H}_2\text{O}$). По химическому составу выделяется еще один горизонт (0-13см), Слой характеризуется очень равномерным распределением большинства химических элементов.

Валовые пробы котла Сизый (в которых возможно могут находиться карбонатные минералы) характеризуются близкими к мантийным изотопными отношениям С-О, а небольшое смещение в отношении изотопов кислорода объясняется по данным расчетов [Zheng, 1993] дегазацией углекислого газа при подъеме растворов с глубины. В то же время по изотопному отношению серы нельзя однозначно сказать об участии бактерий в образовании серных минералов.

Исходя из анализа распределения концентраций химических элементов, полученных с помощью РФА-СИ и результатов статистического анализа методом главных компонент, химические элементы в донных отложениях котла Сизый можно классифицировать на три основные группы. Mn – Fe – As; Cs – Sb- Nb – Y – Zr, Ca – Zn-Cu

Данные ассоциации химических элементов отражают минеральный состав донных отложений котла Сизый, что подтверждается данными СЭМ. Факторные нагрузки четко определяют слои, где преобладает определенная минеральная ассоциация, связанная с конкретными группами элементов.

Отношение Li:Rb:Cs так же, как и в предшествующих озерах аномально, для горных пород и составляет на участке 0-35 см Li: Rb: Cs= 100:100:100.

Спектральный анализ данных показывает отсутствие значительных периодических компонентов в распределении химических элементов. Этот факт может быть объяснен особенностями минералообразования. Отложения в котле Сизый преимущественно состоят из вновь образовавшегося пирита. Глинистых минералов, в которые в качестве примеси входили бы элементы, отражающие глубинный химический состав термальных растворов мало, и они

приурочены к нижнему слою С4 (33-40.6см) котла Сизый. В этом контексте, возможные периодические изменения концентрации химических элементов, если таковые существуют, не могут быть выявлены из-за шумовых влияний.

Резюме к параграфу 5.2

Донные отложения исследованных термальных озер значительно отличаются, как по минеральному, так и по химическому составу.

Установлено, что в донных отложениях озера Фумарольное основные минералы представлены глинистыми минералами (сметит и каолинит), а также тонкодисперсными обломками магматических пород (по большей части плагиоклаза).

В осадке озера Фумарольное повсеместно присутствуют остатки диатомовых водорослей (рисунок 5.72), а также сульфиды Fe (по большей части биогенного происхождения, особенно в верхних слоях осадка) и As, присутствуют такие минералы, как кварц, антимонит, гипс кальцит, минамиит, кристобалит.

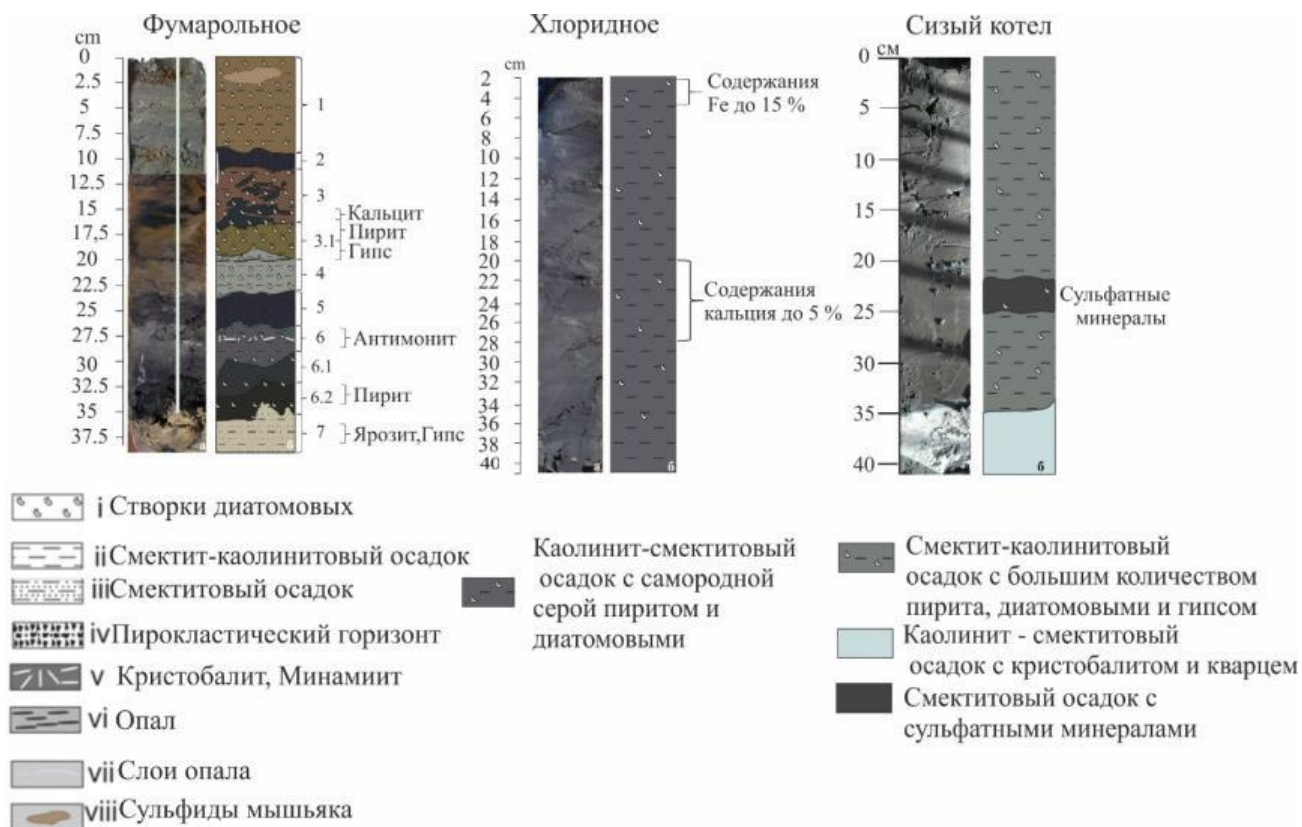


Рисунок 5.72. Схематическое строение кернов донных отложений исследуемых озер.

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

Карповым Г.А. с соавторами [Карпов, 1976] и для рудного центрального поля Бычковым А. Ю. [Бычков, 2009].

В тоже время, основным минералом, присутствующим в озере Хлоридное является S^0 . Сера по данным [Ерощев-Шак и др., 1985] образуется на поверхности в виде полусфер из тонких пленочек и погружается на дно, образуя серные слои, что хорошо видно, в верхних слоях озера Хлоридное (рисунок 5.51).

Главной отличительной особенностью донных отложений котла Сизый является наличие в осадке большого количества коломорфного пирита (основной минерал донных отложений, в анализе определяется значительное количество марганца и мышьяка), а также наличие большого количества разнообразных сульфатов. Перечисленные выше различия в минеральном составе отражаются на вещественном составе донных отложений.

Рисунок 5.73 и таблица 24 показывают наиболее представительные химические элементы, определенные методом сканирования РФА-СИ в кернах донных отложений термальных озер.

Наблюдается существенный разброс концентраций химических элементов среди исследованных водоемов. Донные отложения озера Фумарольное выделяются от других озер прежде всего высокими медианными значениями К (0,9 %), Ti (0,4 %), As (5344 ppm), Rb (21 ppm), Sb (416 ppm) и Cs (31,3 ppm). В то время как минимальные медианные содержания таких химических элементов, как К (0,21 %), As (429 ppm), Rb (9 ppm), Sb (45), Ba (14,8 ppm) наблюдаются в котле Сизый.

Медианные значения содержания большинства элементов в осадках озера Хлоридное располагаются на промежуточном уровне между озером Фумарольное и котлом Сизый.

Ярко выраженные изменения медианных значений К, As, Rb, Sb, Cs в донных отложениях термальных озер обусловлены составом растворов, питающих эти озера. Как следствие у находящегося непосредственно на широтном разломе озера Фумарольное в осадках наблюдается наибольшие концентрации элементов, преобладающих в хлоридно-натровых растворах, а у котла Сизый, что находится вдали от меридионального разлома наименьшие.

Из раствора элементы К, Rb, Cs вероятно попадают в донные отложения озера Фумарольное путем адсорбции этих элементов на глинистые частицы, находящиеся в растворе. Это предположение подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Калий является типичной примесью глинистых минералов озера

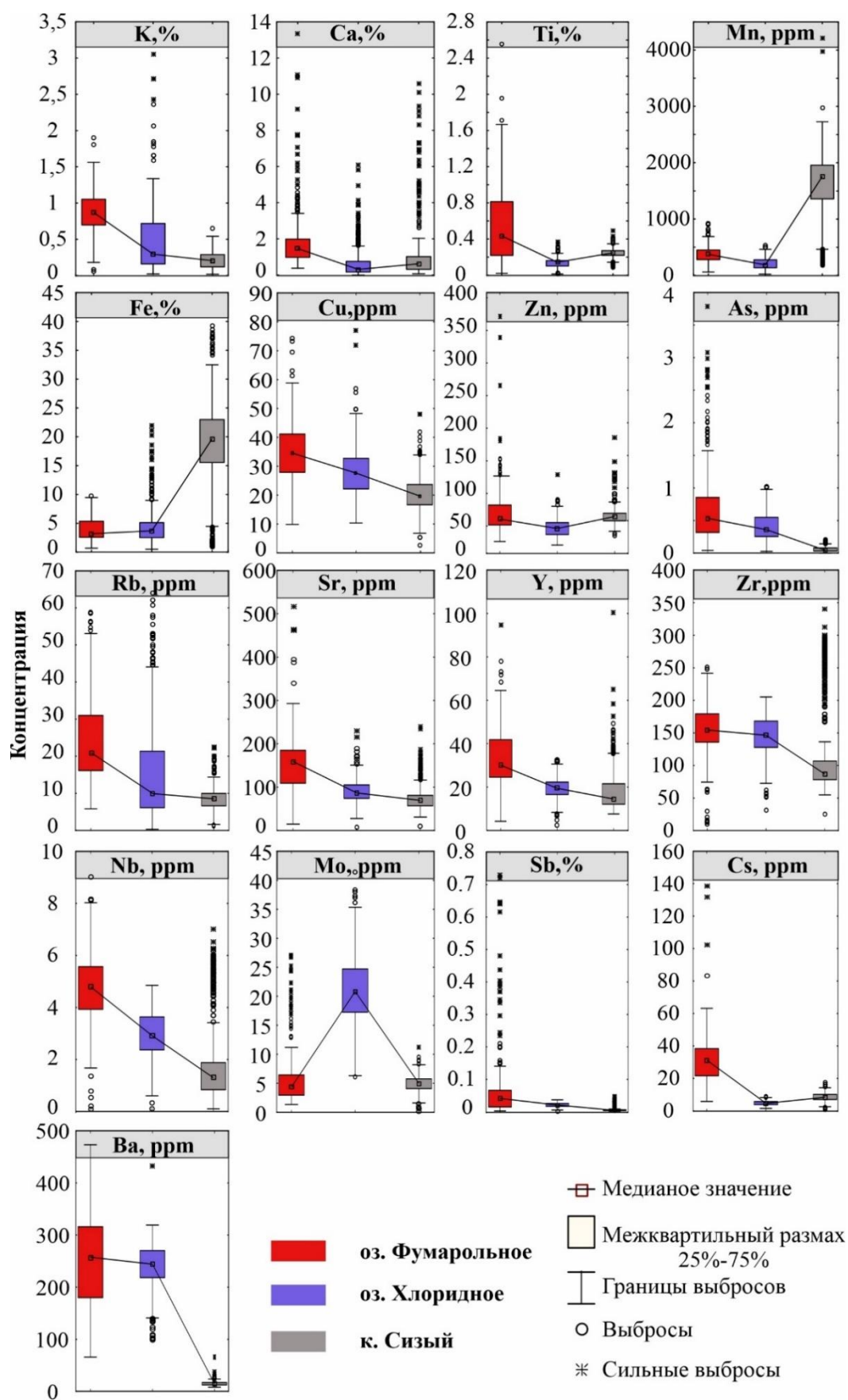


Рисунок 5.73. Графики статистического распределения химических элементов в донных отложениях термальных озёр. Выброс – это наблюдение, находящееся на расстоянии $1.5 \times \text{IQR}$ выше третьего квартиля.

Таблица 24. Дескриптивная статистика химического состава донных отложений изученных озер.

	Ti, %	Fe, %	Mn, ppm	Ca, %	K, %	Cu, ppm	Zn, ppm	As, ppm	Rb, ppm	Sr, ppm	Y, ppm	Zr, ppm	Nb, ppm	Mo, ppm	Sb, ppm	Cs, ppm	Ba, ppm
Фумарольное (n=352)																	
Ср.зн.	0,6	4,0	382	1,8	0,9	35	63	6896	24	151	33	154	4,8	5,6	660	30.8	252.6
Медиана	0,4	3,2	375	1,5	0,9	35	52	5344	21	159	30	155	4,8	4,3	416	31.3	257.4
Мин. знач.	0,02	0,7	61	0,4	0,1	10	18	411	6	15	4	9	0,1	1,3	29	5.8	65.8
Макс. знач.	2,6	9,8	923	13,3	1,9	74	364	37938	59	517	95	250	9,0	27,1	7298	138.6	473.0
Нижняя квартиль	0,2	2,6	281	1	0,7	28	44	3179	16	109	25	136	4,0	3,0	152	21.6	180.0
Верхняя квартиль	0,8	5,3	450	2,0	1,1	41	74	8553	31	185	42	179	5,6	6,4	663	38.4	315.9
Ст. откл.	0,4	1,9	143	1,5	0,3	10	35	5702	11	68	13	38	1,4	4,4	1051	14.3	86.2
Хлоридное (n=400)																	
Ср.зн.	0,13	4,4	212	0,7	0,5	28	39	4063	16	92	20	146	3,0	21,1	210	4.8	239
Медиана	0,14	3,7	188	0,3	0,3	28	38	3629	10	87	19	146	2,9	21,0	210	4.7	244
Мин. знач.	2E-3	0,5	5	0,003	0,02	10	13	465	0	28	5	52	0,0230	6,3	56	1.5	99
Макс. знач.	0,37	21,9	543	6,1	3,1	77	120	10252	64	231	33	205	4,9	41,5	372	8.9	432
Нижняя квартиль	0,10	2,6	138	0,2	0,2	22	29	2692	6	74	17	128	2,4	17,3	170	3.9	218
Верхняя квартиль	0,16	5,1	280	0,8	0,7	33	47	5503	22	106	22	169	3,6	24,7	263	5.7	270
Ст. откл.	0,05	3,3	104	0,9	0,5	9	14	2134	14	28	5	31	0,9	6,0	66	1.4	46
Сизый котел (n=451)																	
Ср.зн.	0,24	18,0	1554	1,05	0,22	20	58	528	8	75	18	116	1,9	5,0	87	16.7	15.2
Медиана	0,25	19,6	1757	0,62	0,21	20	56	429	9	69	15	87	1,3	5,0	45	9.2	14.8
Мин. знач.	0,09	0,9	182	0,07	0,01	3	27	5	1	10	8	25	0,1	0,1	18	0.3	8.0

Макс. знач.	0,49	39,3	4215	10,57	0,54	48	178	2052	22	240	100	340	7,0	11,3	479	133.7	65.5
Нижняя квартиль	0,22	15,5	1360	0,32	0,12	17	50	324	7	57	12	78	0,9	4,1	37	7.4	12.4
Верхняя квартиль	0,27	23,0	1957	1,01	0,29	24	61	797	10	81	22	107	1,9	5,8	62	12.4	17.0
Ст. откл.	0,05	9,2	686	1,54	0,10	6	14	380	3	31	10	70	1,6	1,4	97	19.5	4.5

Фумарольное (со средним содержанием $K = 0,6\%$), что отличает его от других рассматриваемых озёр. К сожалению, содержания Rb и Cs слишком малы чтобы диагностировать их присутствие с помощью СЭМ. Также ассоциация элементов K, Rb, Cs выявляется по данным анализа методом главных компонент. Это указывает на общий механизм перехода этих элементов из раствора в донные отложения.

В то же время максимальные содержания Ti в осадках IV озера Фумарольное, вероятно, связаны с высоким содержанием Ti в вулканических минералах, присутствующих в пирокластических слоях (по данным СЭМ), а также в обломках магматических минералов, находящихся в глинистых осадках. Высокие концентрации As и Sb в донных отложениях озера Фумарольное обусловлены образованием сульфидов As и антимонита.

Одновременно с этим в донных отложениях котла Сизый наблюдается максимум медианных значений содержаний Fe, Mn, что объясняется наличием значительного количества пирита с примесью Mn, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). При этом содержание Mn в растворе котла Сизый в 10 раз превышает таковые в растворах озера Фумарольное.

Медианное содержание других элементов таких как Cu, Zn, Y, Zr, Nb изменяется не в таких широких пределах. В донных отложениях озер эти элементы попадают в основном в составе обломков магматических минералов.

Следует уделить внимание распределению Ca в донных отложениях озёр: статистические данные о его концентрации указывают на значительные выбросы во всех изучаемых озёрах. Данные пики можно интерпретировать как образование микрослоев кальцита или гипса.

После приведения данных к средним значениям в островодужном андезите (рисунок 5.74а), можно заметить, что отложения всех озер значительно обогащены As, Mo, Sb, Cs и обеднены Ti, Ca, K, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba. Высокие уровни содержания As, Sb, Fe, Mn, Cs в отложениях озер объясняются, как уже было отмечено особенностями минералообразования в донных отложениях. Вероятнее всего, Mo также участвует в формировании сульфидных минералов, однако это требует дополнительных исследований для более точных выводов.

При нормировании на среднее содержание элементов в породах различных структур кальдеры Узон - докальдерной, кальдерной и посткальдерной, в соответствии с данными Леонова В.Л. [Леонов, Гриб, 2004] (рисунок 5.74 б), в целом отмечается отсутствие существенных изменений в нормировочной кривой, по сравнению с рисунком 5.74а за исключением небольшого увеличения содержания K, наблюдающееся для осадков озера Фумарольное.

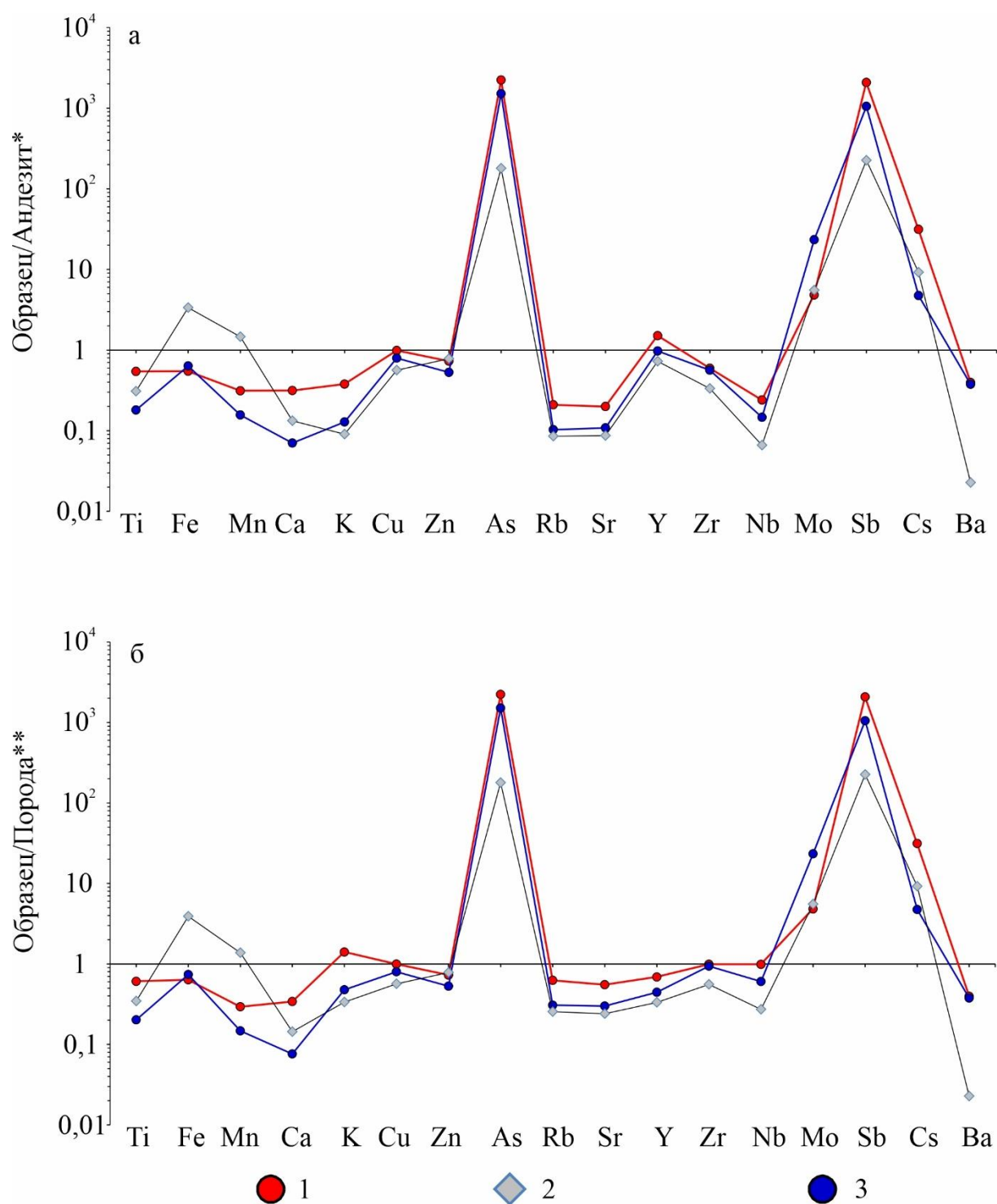


Рисунок 5.74. Диаграмма отношения химических элементов в системе термальный раствор порода. В качестве нормировочных концентраций химических элементов во вмещающей породе были взяты концентрации химических элементов в островодужном андезите [Войткевич, 1990] и концентрации химических элементов в породах фундамента кальдеры Узон по [Леонов, Гриб, 2004]; 1 – оз. Фумарольное, 2 – котел Сизый, 3 – оз. Хлоридное.

Кроме этого, содержание элементов Rb, Sr, Y, Zr, Nb в значительной степени соответствует уровням, характерным для пород кальдеры Узон, в отличие от нормировки на андезит.

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 25), свидетельствующих о различных геохимических и физических процессах, формирующих донные отложения.

Таблица 25. Геохимические ассоциации элементов в озерных отложениях, рассчитанные методом анализа главных компонент

<i>Озеро</i>	<i>Компонент а</i>	<i>Ассоциация элементов</i>	<i>Минеральная фаза:</i>
<i>Фумарольное</i>	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
<i>Хлоридное</i>	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
<i>Сизый</i>	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

В зависимости от преобладающих процессов, определяющих формирование донных отложений, наблюдается та или иная уникальная ассоциация элементов. Например, для озера Фумарольное (характеризующегося по данным рентгенофазового анализа большим количеством глинистых минералов) характерна основная терригенная группа элементов Ti-Fe-Zn-Y-Zr-Nb, в то время как калий, вероятно, поступает также в эти отложения благодаря его сорбции на глинистых частицах вместе с Rb и Cs, несмотря на его несомненное присутствие в обломках магматических минералов.

С другой стороны, в донных отложениях озера Хлоридное (основной минеральной фазой которого является самородная сера) элементы K-Ca-Mn-Zn-Rb-Sr-Y-Zr-Nb представлены в составе терригенной ассоциации, в то время как Ti в основном присутствует в отложениях в виде оксидов титана в ассоциации с пиритом.

Котел Сизый (осадок представлен большим количеством пирита в осадке) характеризуется терригенной ассоциацией элементов, включающей K-Ti-Y-Zr-Nb. В этом случае железо присутствует в осадке в составе пирита, а Mn - в виде примеси в нем.

Ассоциация элементов (Ca-Mn-Ba-Sr-карбонатные минералы, гипс, ангидрит, барит) + (Zn-Cu-более редкие сульфатные минералы) образуют сульфатно-карбонатную группу представляющих собой в осадке различные сульфатные и карбонатные минералы. В то время как наличие кальцита было подтверждено в озере Фумарольное с использованием СЭМ, для других озер такого подтверждения не получено. Так же, как и не было установлено наличие других карбонатных минералов, таких как родохрозит.

Кроме того, донные отложения изучаемых озер отличаются не только химическим и минеральным составом, но и скоростью, с которой эти отложения накапливаются.

С помощью исследования содержания изотопа ^{210}Pb в верхних горизонтах осадков термальных водоемов установлена средняя скорость осадконакопления. В двух водоемах (озеро Фумарольное и котел Сизый) распределение ^{210}Pb в верхних горизонтах убывает с глубиной по экспоненциальному закону, что говорит о равномерном, непрерывном процессе осадконакопления, протекающем в этих озерах. Для озера Хлоридного распределение ^{210}Pb в верхних горизонтах хаотично изменяется в интервале 0 – 10 см. Этот факт говорит, о значительном перемешивании верхних слоев озера. Для двух водоемов – озеро Фумарольное и котел Сизый, удалось рассчитать среднюю скорость осадконакопления донных отложений. Скорость осадконакопления в котле Сизый равняется 0,72 мм/год, что более чем в 3,5 раза превышает скорость осадконакопления в озере Фумарольном, равную 0,2 мм/год. По всей видимости, различия в темпах осаждения объясняются либо количеством взвеси в растворах озер, представленной в основном глинистыми частицами, по данным В.А. Ерощев-Шака «механически вынесенные термальными растворами из вмещающих гидротермально изменённых пород» [Ерощев-Шак и др., 2005], либо разницей скорости современного минералообразования.

В дополнение к отмеченным различиям в исследуемых озерах в керне донных отложений озера Фумарольное зафиксировано два пирокластических слоя на глубине 9,5-10 (С2) см и 23,5-26,5 см (С5). Исходя из предположения о постоянстве скорости осадконакопления на исследуемых интервалах (на основании распределения ^{210}Pb) был

установлен возраст пирокластических горизонтов, составляющий для слоя C5-687 г. и для слоя C2-1487 г. н.э.

Проведенные тефрохронологические исследования позволили установить, что слой C2 относится к крупному извержению вулкана Малый Семячик, произошедшему ориентировочно в 1550 (неуточненный возраст) по данным программы глобальный вулканизм [Global Volcanism Program; Siebert et al., 2011] году, а слой C5 возможно связан с извержениями пирокластики вулкана Крашенинников или Кихпиныч произошедших в промежуток времени с 550 г. (неуточненная дата) по 900 г.

В донных отложениях озера Хлоридное и котла Сизый отсутствуют выраженные пирокластические слои, что в первом случае можно связать с перемешиванием материала озера, а во втором с более молодыми отложениями, чем в озере Фумарольное или это может быть связано с направлением вулканических выбросов или возможным растворением пирокластических частиц под воздействием высокоактивных озерных растворов.

Анализ элементных ассоциаций для различных озер выявил что наиболее рассеянными элементами в донных отложениях является ассоциация элементов K-Rb-Cs представленная в озере Фумарольное. Эти элементы не образуют собственных минералов и в основном адсорбируются на глинистых частицах. В то время как другие элементы могут подвергаться поверхностному концентрированию в следствии минералообразования или быть частью остаточных минералов. 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.

С помощью разработанного алгоритма выявления периодических компонент в сигналах методом Вейвлет анализа, установлено наличие периодических частот в группе элементов K-Rb-Cs озера Фумарольное (рисунок 5.75). Циклы имеют периоды от 10 до 450 лет, самыми значимыми являются циклы 50 и 410 лет. Цикл в 50 лет соответствует периодам появления наиболее крупных цунами (около 5 м) в начале нашей эры в Кроноцком заливе, исходя из данных об отложениях палеоцунами в прибрежном торфянике [Пинегина, 2001; Пинегина и др., 1997]. Циклы с периодами порядка 20, 50, 100, 200 и 400 лет имеются в спектрах временных записей о вулканических извержениях [Задонина, Леви, 2009, Широков, 2006; Викулин и др., 2009 Stothers, 1989; Kelly, 1977; Добрецов, 2015 и др.] и соотносятся с известными периодами солнечной активности и периодическими циклами в изменениях орбитальных параметров системы Луна – Земля – Солнце.

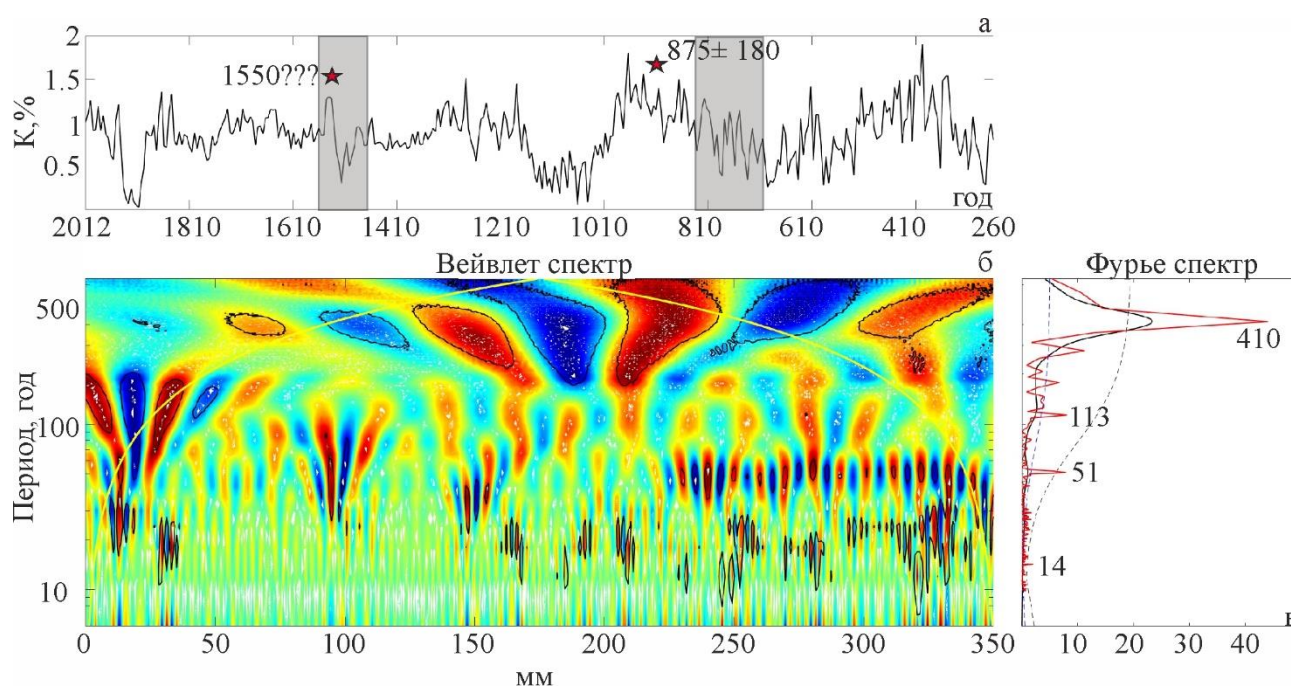


Рисунок 5.75. Вейвлет спектр калия вдоль керна донных отложений оз. Фумарольное: а- распределение калия по разрезу оз. Фумарольное, использованное для вейвлет анализа, б- локальный вейвлет спектр, построенный с использованием Морлет вейвлета, нормализованный на $1/\sigma^2$. Толстым черным контуром выделены области с доверительной вероятностью более 95% для red-noise процесса с коэффициентом $\text{lag-1} = 0.72$. 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 по формуле (4.12) в предположении, что $\text{lag-1} = 0,72$. Черная пунктирная линия – 95% доверительный спектр. Красные звезды – 1550 лет, предположительно извержение вулкана Малый Семячик [Siebert et al., 2011]; возраст 875 ± 180 извержения вулкана Кихпиныч по данным [Брайцева, 1985]. Серые прямоугольники – расположение тефровых слоев С2 и С5, учитывая скорость осадконакопления 0.2 мм / год, определенную по ^{210}Pb .

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 эманулирующими со дна озера, а в случае котла Сизый особенностями осадконакопления, при которых главным минералом, слагающим донные отложения, является пирит.

Изотопный состав С-О валовых проб термальных озёр изменяется в широких пределах при этом наблюдается три поля значений (рисунок 5.76а): 1- котел Сизый; 2- озеро Хлоридное; 3- озеро Фумарольное.

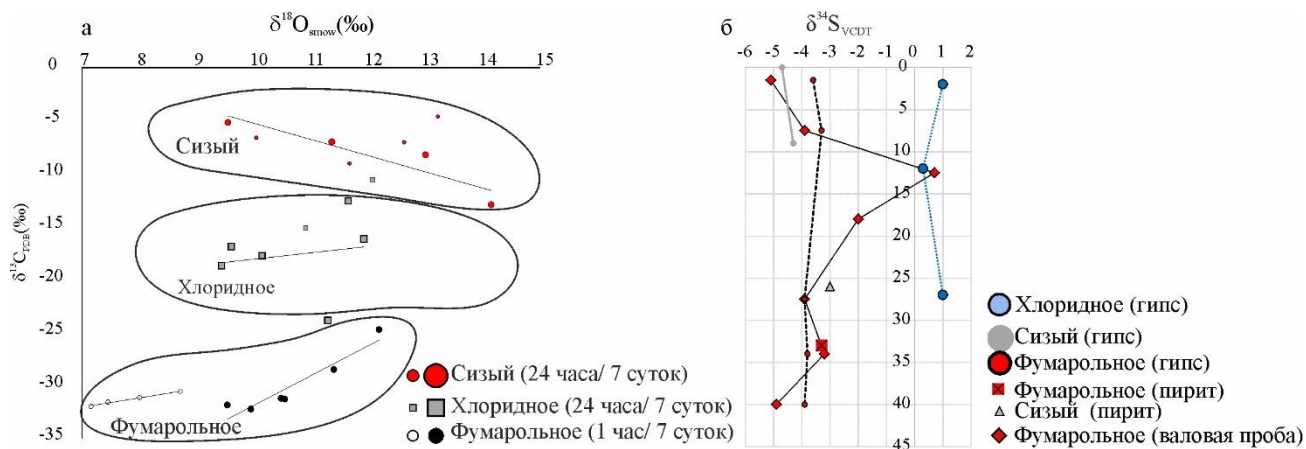


Рисунок 5.76. Распределение изотопов $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в донных отложениях термальных озёр. а- изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в валовых пробах донных отложений термальных озёр. Изотопные отношения $\delta^{34}\text{S}$ в гипсах и сульфиды донных отложений термальных озёр.

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 озёр в то время, как значения кислорода соответствуют или близки к мантийным, что и в предыдущих озёрах.

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 методическая работа (на примере озера Фумарольное) по изучению изменения $\delta^{13}\text{C}$ в донных осадках термального озера при последовательном разложении H_3PO_4 в течение 2 ч, 24 ч и 7 дней, валовых проб донных отложений, обработанных HCl и H_2O_2 показала, что CO_2 может выделяться не только из карбонатов, но и из органического вещества

при реакции с H_3PO_4 как до обработки HCl и H_2O_2 , так и после нее. При этом нельзя однозначно говорить «карбонатный» это сигнал или «органический».

Известно, что «Биомасса бактерий-хемоавтотрофов и метанотрофов, продуцирующих ОВ 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.

Нельзя так же 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; Hoefs, 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 $\delta^{34}\text{S} \sim 1\text{‰}$, для озера Фумарольное $\delta^{34}\text{S} \sim 4\text{‰}$, а для котла Сизый $\delta^{34}\text{S} \sim 5\text{‰}$ (рисунок 5.77б). 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. Полученные в данной работе данные соотносятся с ранее выявленными закономерностями о изотопном составе серы для различных источников кальдеры Узон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования растворов и донных отложений термальных озер кальдеры Узон. Для котла Сизый такие комплексные работы проведены впервые.

Анализ химического состава растворов термальных озер Узона показал наличие сезонных вариаций химических элементов. Идентифицированы химические элементы, которые в основном поступают в гидротермальный раствор в сопровождении магматогенных флюидов. Для каждого из озер набор элементов специфичен и определяется степенью разбавления глубинного магматогенного флюида поверхностными водами.

Комплексное изучение донных отложений методами РФА-СИ, СЭМ и рентгенофазовым анализом выявило особенности в осадконакоплении термальных озер. 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.

Наличие карбонатных минералов в донных отложениях озера Фумарольное свидетельствует о участии микробных сообществ в их формировании [Лазарева, 2012], так как при pH (4 -5.5) осаждение карбонатов из раствора невозможно. Изотопные отношения углерода 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.

С помощью данных РФА было установлено необычное для горных пород соотношение щелочных элементов, в среднем: для озера Фумарольное $Li:Rb:Cs = 100: 18: 14$, для озера Хлоридное $Li:Rb:Cs = 100: 40: 20$ и для котла Сизый $Li:Rb:Cs = 100: 100: 100$. Ранее на необычное соотношение щелочных элементов в термальных Na-Cl растворах Узона и других гидротермальных районах планеты указывала Арсанова [Арсанова, 1974, 2014]. Установлено по данным кластерного анализа синхронное изменение содержание K, Rb, Cs в донных отложениях озера Фумарольное, что может говорить о едином механизме депонирования элементов в осадок из раствора, а высокие концентрации и характерное соотношение щелочных элементов, не встречающееся в горных породах и морской воде может говорить об участии магматического флюида в формировании термальных вод озера. Большая

вариативность соотношения этих элементов в донных осадках, может отражать изменения, происходящие в глубинном магматическом очаге.

Для выявления гипотетических периодических вариаций химических элементов в среде matlab была разработана программа расчета спектральных характеристик сигналов, основанная на опубликованных данных [Torrence, Compo, 1998]. Данная программа, протестированная на модельных сигналах (синтетические данные, данные о температуре воздуха и количестве солнечных пятен), показала свою пригодность для решения поставленных в нашей работе задач.

Было установлено, что в распределении химических элементов, поступающих с глубинными магматогенными газами, а в частности K, Rb, Cs присутствуют периодические составляющие. Одновременно с этим наиболее значимые периодические компоненты были обнаружены в распределении химических элементов озера Фумарольное, что объясняется близким расположением озера к глубинному тектоническому разлому, по которому поступают глубинные термальные растворы.

С помощью вейвлет анализа впервые было установлено, что концентрации некоторых химических элементов в донных отложениях термальных озер периодически варьируются. Выявлены периоды, предположительно соответствующие периодам циклических изменений в вулканической и сейсмической активности, не только данного региона (Камчатка), но и всей планеты за последние 2000 лет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. Труды второго Всесоюзного вулканологического совещания 3-17 сентября 1965 г.-М.: Наука, 1966. Т. 1. -С. 118-128.
2. Авсюк Ю. Н. Приливные силы и природные процессы. – М.: ОИФЗ РАН. – 1996. – 188 с.
3. Алехин Ю.В., Зотов А.В., Колпакова Н.Н. Ионные равновесия в современной гидротермальной системе Узон на Камчатке. I Международный геохимический конгресс. Т. 2. М., 1973, с. 242—246.
4. Арсанова Г. И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. - Новосибирск: Наука, 1974. -101 с.
5. Арсанова Г. И. Происхождение термальных вод вулканических областей // Вулканология и сейсмология. – 2014. – N 6. – С. 44-58.
6. Арсланова Х. А., Голубчина М. Н., Искандерова А. Д. Геологический словарь: в 2-х томах; под ред. КН Паффенгольца. – 2-е изд., испр. – М.: Недра, 1978. –457 с.
7. Астафьева Н. М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – N 11. – С. 1145-1170.
8. Астахов А. С. Дарьин А. В., Калугин И. А., Аксентов К. И. Реконструкция частоты катастрофических наводнений на западном побережье Японского моря по шельфовым седиментационным записям // Метеорология и гидрология. – 2019. – N 1. – С. 91-102.
9. Базанова Л.И., Брайцева О.А., Дирксен О.В., Сулержицкий Л.Д., Данхара Т. (2005) Пеплопады крупнейших голоценовых извержений на траверсе Усть-Большерецк - Петропавловск-Камчатский: источники, хронология, частота // Вулканология и сейсмология. № 6. С. 30-46.
10. Бахтиаров А. В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. – Ленинград: Недра, 1985. – 144 с.
11. Белоусов В. И., Гриб Е. Н., Леонов В. Л. Геологические позиции гидротермальных систем Долины Гейзеров и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. – 1983. – N 1. – С. 65-79.
12. Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Гора М.П., Шевко А.Я., Панин Г.Л., Ельцов И.Н., Жарков Р.В., Котенко Т.А., Бортникова С.П., Манштейн Ю.А., Котенко Л.В., Козлов Д.Н., Абросимова Н.А., Карин Ю.Г., Поспеева Е.В., Казанский А.Ю. Газогидротермы

активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис. - Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. – 282 с.

13. Брайцева О. А., Кирьянов В. Ю., Сулержицкий Л. Д. Маркирующие прослои голоценовой тефры Восточной вулканической зоны Камчатки // Вулканология и сейсмология. – 1985. – №. 5. – С. 80-96.

14. Брайцева О. А., Флоренский И. В., Пономарева В. В., Литасова С. Н. История активности вулкана Кихпинич в голоцене // Вулканология и сейсмология. – 1985. – N 6. – С.3-19.

15. Брайцева О. А., Богоявленская Г. Е., Эрлих Э. Н. Геологическое строение Узонско-гейзерной депрессии // Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. - М.: Недра, 1974. – С. 10-32.

16. Бурнаев Е. В. Применение вейвлет преобразования для анализа сигналов. – М.: МФТИ, 2007. – 138 с.

17. Бычков А. Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). – Москва: ГЕОС, 2009. – 124 с.

18. Викулин А. В., Акманова Д. Р., Осипова Н. А., Чебанюк С. В., Залипина Т. В., Фирсова Ю. О., Яценко, И. А. Периодичность катастрофических извержений и их миграция вдоль окраины Тихого океана // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2009. –N 10. – С. 7-25.

19. Витязев В. В. Вейвлет-анализ временных рядов. – Санкт-Петербург: Изд. С Петербургского университета, 2001. – 58с.

20. Войткевич Г. В. Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.

21. Воскобойников Ю. Е., Гочаков А.В., Колкер А.Б. Фильтрация сигналов и изображений: Фурье и вейвлет алгоритмы – Новосибирск: Изд-во Новосибирского ГАСУ (СИБСТРИН), 2010. 195 с.

22. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – Москва: Недра, 1968. – 226 с.

23. Гирина О. А. Пирокластические отложения современных извержений андезитовых вулканов Камчатки и их инженерно-геологические особенности. – Владивосток: Дальнаука, 1998. -173 с.

24. Дарьин А. В., Калугин И. А. Реконструкция климата Горного Алтая по данным литолого-геохимических исследований донных осадков озера Телецкое // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 2015. – N 6. – С. 63-70.

25. Дарьин А. В., Ракшун Я. В. Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 // Системы анализа и обработки данных. – 2013. – N 2. – С. 112-118.
26. Действующие вулканы Камчатки. - Т. 2. – М.: Наука, 1991. – 416 с.
27. Добеши И. Десять лекций по вейвлетам. – Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 464 с.
28. Добрецов Н. Л. О периодичности и разномасштабных факторах вулканических извержений // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – N 12. – С. 2107-2117.
29. 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.
30. Ерощев-Шак В.А., Карпов Г.А., Щербаков А.В., Ильин В.А. Формирование осадков в гидротермальных озерах Камчатки // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 280. – N 1. – С. 165-169.
31. Ерощев-Шак В. А. Гидротермальный литогенез в геодерме современных гидротермальных систем // Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии. М.: Наука, 1989. – С. 199-210.
32. Ерощев-Шак В. А. Гидротермальный субповерхностный литогенез Курило-Камчатского региона. – М.: Наука, 1992. – 132с.
33. Ерощев-Шак В.А., Золотарев Б.П., Карпов Г.А. Артамонов А.В., Вторичные изменения базальтов и дацитов в кальдере Узон (Камчатка) // Литология и полезные ископаемые. – 1998. – N 2. – С. 195-200.
34. Ерощев-Шак В. А., Золотарев Е. А., Карпов Г. А., Набоко С. И., Артамонов А. В. Постэруптивные процессы современного вулканизма Камчатки. – М.: Наука, 2007. – 183 с.
35. Ерощев-Шак В. Л., Карпов Г. Л., Киреев Ф.А. Бочко Р.А. Литология гидротермального озера Фумарольное - бассейна современного рудонакопления // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. N 9. С. 86-99.
36. Ерощев-Шак В. А., Карпов Г. А., Ильин В.А. Литология современных осадков гидротермального озера Хлоридное на Камчатке // Литология и полезные ископаемые. 1985. N 1. С. 35-48.

37. Ерощев-Шак В.А., Карпов Г.А., Ципурский С.И. Особенности минералогии и гидрогеохимии гидротермального озера Серное на Камчатке // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 2. С. 36-46.
38. Ерощев-Шак В.А., Букин А.С., Черкашин В.И. Каолиниты современных гидротермалитов и гидротермальных озер и их структурные особенности // Литология и полезные ископаемые. 1991. № 3. С. 89-106.
39. Ерощев-Шак В.А., Карпов Г.А., Лаврушин В.Ю. и др. Условия формирования и состав донных осадков современных кальдерных озер Камчатки // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 2. С. 196-207.
40. Ерощев-Шак В. А., Золотарев Б. П., Карпов Г. А. Глинистые минералы в современных вулcano-гидротермальных системах // Вулканология и сейсмология. – 2005. – №. 4. – С. 11-24.
41. Жегалло Е.А., Тембрел Е.И., Карпов Г.А., Герасименко Л.М., Орлеанский В.К., 2012. Альгобактериальный мат и его роль в отложении кремнистого компонента (кальдера вулкана Узон, Камчатка) // Альгология. – 2012. – Т. 22. – N 2. – С. 166-174.
42. Жуковский А. Н., Пшеничный Г. А., Мейер А. В. Высококчувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 160 с.
43. Заварицкий А. Н., Пийп Б. И., Горшков Г. С. Изучение вулканов Камчатки // Труды Лаборатории вулканологии АН СССР. – 1954. – N 8. – С. 18-57.
44. Задонина Н. В., Леви К. Г. Динамика вулканического процесса в мировой хронологии за последние 500 лет // Науки о Земле и недропользование. – 2009. – Т. 34. – N 1. – С. 127-132.
45. Зобенько, О. А., Абрамова, В. Д., Округин, В. М., Философова, Т. М., Яблокова, Д. А. Элементы-примеси в пирите Мутновского Au-Ag-полиметаллического месторождения (Южная Камчатка) по данным LA-ICP-MS // Новое в познании процессов рудообразования. – 2018. – С. 156-159.
46. Калачева Е. Г. Таран Ю.А., Волошина Е.В., Тарасов К.В., Мельников Д.В., Котенко Т.А., Эрдниева Д.Ю. Кратерное озеро Кипящее в кальдере вулкана Головнина: геохимия воды и газов, вынос магматических летучих (о. Кунашир) // Вулканология и сейсмология. – 2023. – Т. 17. – N 1. – С. 3-20.
47. Калачева Е. Г., Волошина Е. В. Геохимическая характеристика термальных источников привершинной части вулкана Эбеко (о. Парамушир, Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. – 2022. – №. 2. – С. 6-19.

48. Карпов Г. А., Павлов А. Л. Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. – Новосибирск: Наука, 1976. – 88 с.
49. Карпов Г. А., Павлов А. Л. Физико-химические параметры растворов и закономерности распределения рудных элементов в вертикальном профиле Узонской гидротермальной системы (Камчатка) // Рудная зональность и физико-химия гидротермальных систем. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. – 1980. – С. 15-29.
50. Карпов Г. А. Узон–земля заповедная. – М.: Логата, 1998. – 64 с.
51. Карпов Г. А., Бонч-Осмоловская Е. А., Заварзин Г. А., Лупикина Е. Г. К характеристике термофильных микроорганизмов кальдеры Узон (Восточная Камчатка) // Сохранение биоразнообразия Камчатки и прилегающих морей. Доклады VIII международной научной конференции, посвященной 275-летию с начала Второй Камчатской экспедиции (1732-1733 г.), Петропавловск-Камчатский, 27-28 ноября 2007 г. – Камчатпресс, 2008. – С. 109-113.
52. Карпов Г. А., Мороз Ю. Ф., Николаева А. Г. Геохимия гидротерм и глубинное строение кальдеры Узон (Кроноцкий заповедник) // Труды Кроноцкого государственного природного биосферного заповедника. – 2013. – С 163-181.
53. Карпов Г.А., Николаева А.Г., Акимов В.Н., Гальченко, В.Ф. Эволюция режима и физико-химических характеристик растворов новообразованного гейзера в кальдере Узон (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. – 2012. – N 3. – С. 3-13.
54. Карпов Г. А., Николаева А. Г., Алёхин Ю. В. Содержание и источники редкоземельных элементов в современных вулканогенных гидротермальных системах Камчатки // Петрология. – 2013. – Т. 21. – N 2. – С. 163-163.
55. Карпов Г.А., Шредер П.Э., Николаева А.Г. Геохимия редкоземельных элементов (La и Ce) в гидротермах и породах Узон-Гейзерной гидротермальной системы (Камчатка) // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59. – N. 8. – С. 1152-1163.
56. Карпов, Г.А. В кальдере вулкана. – М.: Наука, 1980. – 96 с.
57. Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин, А.Н. Кальдера вулкана Узон (Камчатка)-уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – №. 8. – С. 986-990.
58. Лазарева Е. В., Анисимова Н. С., Брянская А. В., Огородникова О. Л., Жмодик, С. М. Особенности минералообразования в микробных сообществах, развивающихся по изливу источника Термофильный (кальдера Узон, Камчатка) // Труды Кроноцкого государственного биосферного заповедника. – 2012. – Т. 2. – С. 143-156.
59. Лазарева Е. В., Пономарчук В. А., Жмодик С. М., Кириченко И. С., Пыряев А. Н., Мороз, Т. Н. Особенности определения стабильных изотопов углерода в

органосодержащих осадках // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2021. – Т. 14. – №. 3. – С. 418-432.

60. Левин Б. В. Ядро Земли—дирижер сейсмической активности // Земля и Вселенная. – 2001. – Т. 3. – С. 12-19.

61. Леин А. Ю. Изотопы серы и углерода на активных гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта // Российский журнал наук о Земле. – 2000. – Т. 2. – №. 4. – С. 1-12.

62. Леонов В. Л. Разрывные нарушения района Узонско-Гейзерной депрессии // Вулканология и сейсмология. – 1982. – N 4. – С. 78-83.

63. Леонов В. Л. Геологические предпосылки и возможность прогноза оползня, произошедшего 3 июня 2007 г. в Долине Гейзеров, Камчатка // Геофизический мониторинг и проблемы сейсмической безопасности Дальнего Востока России. – 2008. – N 2. – С. 91-95.

64. Леонов В. Л., Гриб Е. Н. Структурные позиции и вулканизм четвертичных кальдер Камчатки. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 189 с.

65. Леонов В. Л. Обвал и оползень, произошедшие 4 января 2014 г. в Долине Гейзеров, Камчатка, и их последствия // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. – 2014. – N 1. – С. 7-20.

66. Луговая И. П., Карпов Г. А., Загнитко В. К., Березовский, Ф. И. Происхождение спонтанных газов и термальных вод современной рудообразующей гидротермальной системы Узон на Камчатке по изотопным данным // Советская геология. – 1987. – Т. 10. – С. 99-107.

67. Лучицкий И.В. Основы палеовулканологии. Т. 1. Современные вулканы. М.: Наука, 1971. – 480 с.

68. Масленникова, С. П., Масленников, В. В., Данюшевский, Л. В., Ларж, Р. Геохимическая зональность палеогидротермальных труб медно-цинково-колчеданного месторождения Яман-Касы (Южный Урал) по данным плазменного масс-спектрометрического лазерного анализа (LA-ICP-MS) сульфидов. – 2002.

69. Мелекесцев И. В., Брайцева О. А., Пономарева В. В., Базанова Л. И., Пинегина, Т. К., Дирксен О. В. 0-650 гг.-этап сильнейшего природного катастрофизма нашей эры на Камчатке // Вулканология и сейсмология. – 2003. – N 6. – С. 3-23.

70. Мельгунов М. С. Поведение радионуклидов в процессах формирования осадков озера Иссык-Куль по данным физических методов анализа // Диссертация на соискание ученой степени канд. геол.минер. наук. – Новосибирск, 2001. – 198 с.

71. Мороз Ю. Ф., Карпов Г. А., Мороз Т. А., Николаева А. Г, Логинов В. А. Строение кальдеры Узон на Камчатке по геофизическим данным. // Мат. конференции «Вулканизм и

связанные с ним процессы». – Петропавловск Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2013. – С. 233–240.

72. Набоко С. И. Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974. – 178 с.

73. Набоко С. И. Образование руд и минералов в вулканических областях // Природа. – 1979. – N 8. – С. 83-87.

74. Набоко С. И. Металлоносность современных гидротерм в областях тектономагматической активности. М.: Наука, 1980. – 200 с.

75. Нешатаева В. Ю., Пестеров А. О., Кораблев А. П. Растительность термальных полей кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка) // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2013. – N 2. – С. 22-38.

76. Новиков Л. В. Основы вейвлет-анализа сигналов. Учебное пособие. Санкт-Петербург: ИАиП РАН, 1999. – 152 с.

77. Пальянова Г.А., Соболев Е.С., Реутский В.Н., Бортников Н.С.. Пиритизированные двустворчатые моллюски из верхнего триаса орогенного золото-сурьмяного месторождения Сентачан (Восточная Якутия): минеральный состав и изотопный состав серы // Геология рудных месторождений. 2016, Т. 58, N 6, С. 513-521.

78. Пампура В. Д., Кузьмин М. И., Гвоздков А. Н., Антипин В. С., Ломоносов И. С., Хаустов А. П. Геохимия современной седиментации оз. Байкал // Геология и геофизика. – 1993. – Т. 34. – №. 10-11. – С. 52-67.

79. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. – 528 с

80. Пилипенко Г.Ф. Гидрогеологическая обстановка кальдеры Узон // Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974. – С. 70-72

81. Пилипенко Г.Ф. Гидрохимическая характеристика Узонской термоаномалии // Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974. – С. 83-109.

82. Пинегина Т. К. Цунами на Тихоокеанском побережье Камчатки за последние 7000 лет: диагностика, датировка, частота // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. Петропавловск -Камчатский: ИВГиГ ДВО РАН, 2001. – С. 330–340.

83. Пинегина Т. К. Мелекесцев И. В., Брайцева О. А., Сторчеус А. В. Следы доисторических цунами на Восточном побережье Камчатки // Природа. – 1997. – №. 4. – С. 102-107.

84. Пономарева В. В. Крупнейшие эксплозивные вулканические извержения и применение их тефры для датирования и корреляции форм рельефа и отложений // Автореф. дисс. докт. географ. наук. М.: Институт географии РАН. – 2010.

85. Пономарева В. В., Брайцева О. А. Вулканическая опасность для района Кроноцкое озеро-Узон-Долина гейзеров // Вулканология и сейсмология. – 1990. – №. 1. – С. 27-44.
86. Страховенко В. Д., Щербов Б. Л., Маликова И. Н., Восель Ю. С. Закономерности распределения радионуклидов и редкоземельных элементов в донных отложениях озер Сибири // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – N 11. – С. 1501-1514.
87. Субетто Д. А. Донные отложения озер: палеолимнические реконструкции. М.: РГПУ, 2009. – 343 с.
88. Сывороткин В. Л. Извержения вулканов // Пространство и время. – 2017. – N 1. (27). – С. 196-213.
89. Флоренский И. В. К вопросу о возрасте кальдер Узон и Крашенинникова // Вулканология и сейсмология. – 1984. – N 1. – С. 102-106.
90. Хаин В.Е., Халилов Э.Н. Цикличность геодинамических процессов, ее возможная природа. М., Научный мир, 2009 – 520 с
91. Хаустов В. В., Мартынова М. А., Диденков Ю. Н. К проблеме состава и происхождения ювенильных вод // Науки о Земле и недропользование. – 2010. – Т. 37. – N 2. – С. 99-108.
92. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. – 200 с.
93. Чудаев О. В., Чудаева В. А., Карпов Г. А., Эдмундс У. М., Шанд, П. Чудаев О. В. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2000. – 162 с.
94. Чудаев О. В. и др. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – N 6. – С. 102-119.
95. Шевкунов, А. Г., Масленников, В. В., Ларж, Р. Р., Масленникова, С. П., Данюшевский, Л. В. Геохимические особенности разновидностей пирита золоторудного месторождения Кумтор, Кыргызстан // Минералогия. – 2018. – Т. 4. – №. 4. – С. 22-40.
96. Широков В. А., Серафимова Ю. К. О связи 19-летнего лунного и 22-летнего солнечного циклов с сильными землетрясениями и долгосрочный сейсмический прогноз для северо-западной части Тихоокеанского пояса // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. – 2006. – N 2. – С. 120-133.
97. Эрхардт Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
98. Ayers G. Behaviour of the REE during water rock interaction and alteration processes in volcanic lake systems : дис. – Ms thesis, Utrecht University, The Netherlands, 2012. – 108 с.

99. Al-Aasm I. S., Taylor B. E., South B. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction // *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*. – 1990. – T. 80. – N 2. – C. 119-125.
100. Arienzo M. M., Swart P. K., Broad K., Clement A. C., Pourmand A., Kakuk, B. Multi-proxy evidence of millennial climate variability from multiple Bahamian speleothems // *Quaternary Science Reviews*. – 2017. – T. 161. – C. 18-29.
101. Arnórsson S., Stefánsson A., Bjarnason J. O. Fluid-fluid interactions in geothermal systems // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2007. – T. 65. – N 1. – C. 259-312.
102. Badrudin M. Kelut volcano monitoring: Hazards, mitigation and changes in water chemistry prior to the 1990 eruption // *Geochemical Journal*. – 1994. – T. 28. – N 3. – C. 233-241.
103. Bassinot F. C., Labeyrie L. D., Vincent E., Quidelleur X., Shackleton N. J., Lancelot Y. The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1994. – T. 126. – №. 1-3. – C. 91-108.
104. Brown Tim J. and John A. Peart. "Protozoa from Blue Lake, Raoul Island (note) // *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*. – 1973. – T. 7. – N 1-2. – C. 171-178.
105. Braitseva O. A., Melekestsev I. V., Ponomareva V. V., Sulerzhitsky L. D. Ages of calderas, large explosive craters and active volcanoes in the Kuril-Kamchatka region, Russia // *Bulletin of Volcanology*. – 1995. – T. 57. – N 6. – C. 383-402.
106. Brodie C. R., Leng M. J., Casford J. S., Kendrick C. P., Lloyd J. M., Yongqiang Z., Bird M. I. Evidence for bias in C and N concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ composition of terrestrial and aquatic organic materials due to pre-analysis acid preparation methods // *Chemical Geology*. – 2011. – T. 282. – N 3-4. – C. 67-83.
107. Carlson A. E., Clark P. U., Haley B. A., Klinkhammer G. P., Simmons K., Brook E. J., Meissner K. J. (2007). Geochemical proxies of North American freshwater routing during the Younger Dryas cold event // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2007. – T. 104. – N 16. – C. 6556-6561.
108. Caudron C., Ohba T., Capaccioni B. Geochemistry and geophysics of active volcanic lakes: An introduction // *Geological Society, London, Special Publications*. – 2017. – T. 437. – N 1. – C. 1-8.
109. Chaduteau C., Ader M., Lebeau O., Landais G., Busigny V. Organic matter removal for continuous flow isotope ratio mass spectrometry analysis of carbon and oxygen isotope compositions of calcite or dolomite in organic-rich samples // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2021. – T. 19. – N 8. – C. 523-539.
110. Christenson B., Németh K., Rouwet D., Tassi F., Vandemeulebrouck J., Varekamp J.C., Volcanic lakes // *Volcanic lakes*. – 2015. – C. 1-20.

111. Christenson B.W. and Wood C.P., 1993. Evolution of a vent-hosted hydrothermal system beneath Ruapehu Crater Lake, New Zealand // *Bulletin of volcanology*. – 1993. – T. 55. – C. 547-565.
112. Delorey A. A., van der Elst N. J., Johnson P. A. Tidal triggering of earthquakes suggests poroelastic behavior on the San Andreas Fault // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2017. – T. 460. – C. 164-170.
113. Delmelle P., Bernard A. Geochemistry, mineralogy and chemical modeling of the acid crater lake of Kawah Ijen Volcano, Indonesia // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1994. – T. 58. – N 11. – C. 2445-2460.
114. Demina L. L., Budko D. F., Novigatsky A. N., Alexceeva T. N., Kochenkova, A. I. Occurrence forms of heavy metals in the bottom sediments of the White Sea // *Sedimentation Processes in the White Sea: The White Sea Environment Part II*. – 2018. – C. 241-270.
115. Dijkstra H. A. Nonlinear physical oceanography: a dynamical systems approach to the large scale ocean circulation and El Nino. New York: Springer, 2005. – 534 c.
116. Dobretsov N. L., Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Bryanskaya A. V., Morozova V. V., Tikunova N. V., Peltek S.E., Karpov G.A., Taran O.P., Ogorodnikova O.L., Kirichenko I.S., Rozanov A.S., Babkin I.V., Shuvaeva O.V., Chebykin, E. P. Geological, hydrogeochemical, and microbiological characteristics of the Oil site of the Uzon caldera (Kamchatka) // *Russian Geology and Geophysics*. – 2015. – T. 56. – N 1. – C. 39-63.
117. Dobrzinski N., Bahlburg H., Strauss H., Zhang Q. R. Geochemical climate proxies applied to the Neoproterozoic glacial succession on the Yangtze Platform, South China // *The extreme Proterozoic: Geology, Geochemistry and Climate*. – Washington: American Geophysical Union Monograph Series, 2004, T. 146. – C. 13-32.
118. Elders W. A., Moore J. N. Geology of geothermal resources // *Geothermal Power Generation*. – 2016. – C. 7-32.
119. Emter D. Tidal triggering of earthquakes and volcanic events // *Tidal Phenomena*. – 1997. – C. 293-309.
120. Fagel N., Boski T., Likhoshway L., Oberhaensli H. Late Quaternary clay mineral record in Central Lake Baikal (Academician Ridge, Siberia). // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2003. – T. 193. – N 1. – C. 159-179.
121. Farge M. Wavelet transforms and their applications to turbulence // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 1992. – T. 24. – N 1. – C. 395-458.
122. Fernandes H. M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments // *Environmental pollution*. – 1997. – T. 97. – N 3. – C. 317-325.

123. Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters // *Treatise on geochemistry*. – 2003. – T. 5. – C. 605-635.
124. Giggenbach W. F. Geothermal ice caves on Mt Erebus, Ross Island, Antarctica // *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*. – 1976. – T. 19. – N 3. – C. 365-372.
125. 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 volcanologique*. – 1975. – T. 39. – C. 70-81.
126. Giggenbach W.F., Gonfiantini R., Jangi B.L., Truesdell A.H., Isotopic and chemical composition of Parbati valley geothermal discharges, north-west Himalaya, India // *Geothermics*. – 1983. – T. 12. – N 2-3. – C. 199-222.
127. Giggenbach W.F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems // In Barnes H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3rd edition: New York: John Wiley. – 1997. – P. 737-796.
128. J. B., Gill J. B. Andesite Magmas, Ejecta, Eruptions, and Volcanoes // *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. – 1981. – C. 64-96.
129. Gilman D. L., Fuglister F. J., Mitchell Jr J. M. On the power spectrum of «red noise» // *Journal of the Atmospheric Sciences*. – 1963. – T. 20. – N 2. – C. 182-184.
130. Goldberg, E. L., Grachev, M. A., Phedorin, M. A., Kalugin, I. A., Khlystov, O. M., Mezentsev, S. N., Bobrov, V. A. Application of synchrotron X-ray fluorescent analysis to studies of the records of paleoclimates of Eurasia stored in the sediments of Lake Baikal and Lake Teletskoye // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2001. – T. 470. – №. 1. – C. 388-395.
131. Grindley G. W. Geology, structure, and exploitation of the Wairakei geothermal field, Taupo, New Zealand // *New Zealand: Geol. Surv., Bull*, 1965. – 130 c.
132. Grinsted A., Moore J. C., Jevrejeva S. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series // *Nonlinear processes in geophysics*. – 2004. – T. 11. – N 5/6. – C. 561-566.
133. Hamilton W. L. Tidal cycles of volcanic eruptions: fortnightly to 19 yearly periods // *Journal of Geophysical Research*. – 1973. – T. 78. – N 17. – C. 3363-3375.
134. Hedenquist J. W., Lowenstern J. B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits // *Nature*. – 1994. – T. 370. – N 6490. – C. 519-527.
135. Hollingsworth E. R. Elemental and isotopic chemistry of the Uzon Caldera: the evolution of thermal waters, gas and mineral precipitation – University of Georgia. – 2006. – 100c.

136. Jiang C., Li Y., Li C., Zheng L., Zheng L. Distribution, source and behavior of rare earth elements in surface water and sediments in a subtropical freshwater lake influenced by human activities // *Environmental Pollution*. – 2022. – T. 313. – C. 120153.
137. Jolly V. H. The comparative limnology of some New Zealand lakes: 1. Physical and chemical // *New Zealand journal of marine and freshwater research*. – 1968. – T. 2. – N 2. – C. 214-259.
138. Kaasalainen H., Stefánsson A., Giroud N., Arnórsson S. (2015). The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland // *Applied Geochemistry*. – 2015. – T. 62. – C. 207-223.
139. Kalacheva E. G., Melnikov D. V., Voloshina E. V., Karpov G. A Water geochemistry of the crater lake on Maly Semyachik Volcano // *Journal of Volcanology and Seismology*. – 2022. – T. 16. – №. 3. – C. 192-205.
140. Kelly P. M. Volcanic dust veils and North Atlantic climatic change // *Nature*. – 1977. – T. 268. – N 5621. – C. 616-617.
141. Key Jr M. M., Smith A. M., Phillips N. J., Forrester J. S.. Effect of removal of organic material on stable isotope ratios in skeletal carbonate from taxonomic groups with complex mineralogies // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2020. – T. 34. – N 20. – C. e8901.
142. Kyle J.E., Schroeder P.A., Wiegel J. Microbial silicification in sinters from two terrestrial hot springs in the Uzon caldera, Kamchatka, Russia // *Geomicrobiol. J.*, 2007, v. 24, p. 627—641.
143. Large, R. R., Danyushevsky, L., Hollit, C., Maslennikov, V., Meffre, S., Gilbert, S., Foster, J. (2009). Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // *Economic Geology*. – 2009. – T. 104. – №. 5. – C. 635-668
144. Le Bas M. J. L. E. et al. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram // *Journal of petrology*. – 1986. – T. 27. – №. 3. – C. 745-750.
145. Lewalle J. Tutorial on continuous wavelet analysis of experimental data. Syracuse University, 1995. – 100 c.
146. Leonova G. A., Mal'tsev A. E., Melenevskii V. N., Miroshnichenko L. V., Kondrat'eva L. M., Bobrov V. A.. Geochemistry of diagenesis of organogenic sediments: An example of small lakes in Southern West Siberia and Western Baikal Area // *Geochemistry International*. – 2018. – T. 56. – C. 344-361.
147. Lewis A. J., Palmer, M. R., Sturchio N. C., Kemp A. J.. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – T. 61. – N 4. – C. 695-706.

148. Li Y., Chen X., Xiao X., Zhang H., Xue B., Shen J., Zhang, E Diatom-based inference of Asian monsoon precipitation from a volcanic lake in southwest China for the last 18.5 ka // *Quaternary Science Reviews*. – 2018. – T. 182. – C. 109-120.
149. Lokoshchenko M. A., Isaev A. A. Influence of Moscow city on the air temperature in Central Russia // *Proceedings of the 5th International Conference on Urban Climate*. – 2003. – T. 2. – C. 449-453.
150. Lopes R. and Lopes R.M.. The volcano adventure guide. Cambridge: Cambridge university press, 2005. – 362 c.
151. Mann M. E., Lees J. M. Robust estimation of background noise and signal detection in climatic time series // *Climatic change*. – 1996. – T. 33. – N 3. – C. 409-445.
152. Mardanov A.V., Gumerov V.M., Beletsky A.V. and Ravin N.V.. Microbial diversity in acidic thermal pools in the Uzon Caldera, Kamchatka // *Antonie Van Leeuwenhoek*. – 2018. – T. 111. – C. 35-43.
153. Marchetto A., Ariztegui D., Brauer A., Lami A., Mercuri A. M., Sadori L., Guilizzoni P. Volcanic lake sediments as sensitive archives of climate and environmental change // *Volcanic lakes*. – 2015. – C. 379-399.
154. Martín-Puertas C., Valero-Garcés B.L., Brauer A., Mata M.P., Delgado-Huertas A., Dulski P., 2009. The Iberian–Roman humid period (2600–1600 cal yr BP) in the Zoñar Lake varve record (Andalucía, southern Spain) // *Quaternary Research*. – 2009. – T. 71. – N 2. – C. 108-120.
155. Mastin L. G., Witter J. B. The hazards of eruptions through lakes and seawater // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – T. 97. – N 1-4. – C. 195-214.
156. Mauk F. J., Johnston M. J. S. On the triggering of volcanic eruptions by Earth tides // *Journal of Geophysical Research*. – 1973. – T. 78. – N 17. – C. 3356-3362.
157. McDonough W. F., Sun S. S. The composition of the Earth // *Chemical geology*. – 1995. – T. 120. – N 3-4. – C. 223-253.
158. McColl R. H. S., Forsyth, D. J.. The limnology of a thermal lake: Lake Rotowhero, New Zealand: I. General description and water chemistry // *Hydrobiologia*. – 1973. – T. 43. – C. 313-332.
159. McCrea J. M., The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale // *Journal of Chemical Physics*. – 1950. – T. 18. – C. 849-857.
160. Mercedes-Martín R., Ayora C., Tritlla J. and Sánchez-Román M., The hydrochemical evolution of alkaline volcanic lakes: a model to understand the South Atlantic Pre-salt mineral assemblages // *Earth-Science Reviews*. – 2019. – T. 198. – C. 102938.

161. Mercedes-Martín, R., Brasier, A.T., Rogerson, M., Reijmer, J.J., Vonhof, H. Pedley, M., 2017. A depositional model for spherulitic carbonates associated with alkaline, volcanic lakes // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – T. 86. – C. 168-191.
162. Meyers S. D., Kelly B. G., O'Brien J. J. An introduction to wavelet analysis in oceanography and meteorology: With application to the dispersion of Yanai waves // *Monthly Weather Review*. – 1993. – T. 121. – N 10. – C. 2858-2866.
163. Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989. – T. 53. – N 3. – C. 745-750.
164. Migdisov A.A., Bychkov A.Yu. The behavior of metals and sulphur during the formation of hydrothermal mercury—antimony—arsenic mineralization, Uzon caldera, Kamchatka, Russia // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 1998, v. 84, p. 153—171.
165. Miyashiro A. Volcanic rock series in island arcs and active continental margins // *American journal of science*. – 1974. – T. 274. – №. 4. – C. 321-355.
166. Murakami T., Takamatsu T., Katsuta N., Takano M., Yamamoto K., Takahashi Y., Kawai T. Centennial-to millennial-scale climate shifts in continental interior Asia repeated between warm–dry and cool–wet conditions during the last three interglacial states: evidence from uranium and biogenic silica in the sediment of Lake Baikal, southeast Siberia // *Quaternary Science Reviews*. – 2012. – T. 52. – C. 49-59.
167. Nicholson K. *Geothermal fluids: Chemistry and exploration techniques*. Berlin-Heidelberg: Springer, 1993; 263 c.
168. North G. R. I. P. High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period // *Nature*. – 2004. – T. 431. – №. 7005. – C. 147-151.
169. Oliver J. E. *Encyclopedia of world climatology*. Springer Science & Business Media, 2008. – 179 c.
170. Oliver R., Ballester J. L., Baudin F. Emergence of magnetic flux on the Sun as the cause of a 158-day periodicity in sunspot areas // *Nature*. – 1998. – T. 394. – N 6693. – C. 552-553.
171. Ord A., Munro M., Hobbs B. Hydrothermal mineralising systems as chemical reactors: Wavelet analysis, multifractals and correlations // *Ore Geology Reviews*. – 2016. – T. 79. – C. 155-179.
172. Pasternack G. B., Varekamp J. C. Volcanic lake systematics I. Physical constraints // *Bulletin of volcanology*. – 1997. – T. 58. – C. 528-538.
173. Pasternack G. B., Varekamp J. C. The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores, Indonesia // *Geochemical journal*. – 1994. – T. 28. – N 3. – C. 243-262.

174. Pasquier V., Sansjofre P., Lebeau O., Liorzou C., Rabineau M. Acid digestion on river influenced shelf sediment organic matter: Carbon and nitrogen contents and isotopic ratios // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2018. – T. 32. – N 2. – C. 86-92.
175. Peti L., Gadd P.S., Hopkins J.L., Augustinus P.C. Itrax μ -XRF core scanning for rapid tephrostratigraphic analysis: a case study from the Auckland Volcanic Field maar lakes // *Journal of Quaternary Science*. – 2020. – T. 35. – N 1-2. – C. 54-65.
176. Phedorin, M. A., Goldberg, E. L., Grachev, M. A., Levina, O. L., Khlystov, O. M., & Dolbnya, I. P. The comparison of biogenic silica, Br and Nd distributions in the sediments of Lake Baikal as proxies of changing paleoclimates of the last 480 kyr // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2000. – T. 448. – N 1-2. – C. 400-406.
177. Phedorin M. A., Goldberg E. L. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2005. – T. 543. – N 1. – C. 274-279.
178. Phedorin M. A., Goldberg E. L., Bobrov V. A., Khlystov O. M., Grachev M. A., Multi-Wavelength Synchrotron Radiation XRF Determination of U and Th in Sedimentary Cores from Lake Baikal // *Geostandards Newsletter*. – 2000. – T. 24. – N 2. – C. 217-226.
179. Phedorin M. A., Bobrov V. A., Zolotarev K. V. Peat archives from Siberia: Synchrotron beam scanning with X-ray fluorescence measurements // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2007. – T. 575. – N 1. – C. 199-201.
180. Piper A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses // *EOS, Transactions American Geophysical Union*. – 1944. – V. 25 (6). – P. 914–928.
181. Polikar R. The story of wavelets // *Physics and modern topics in mechanical and electrical engineering*. – 1999. – C. 192-197.
182. Polikar R. The wavelet tutorial // *Fundamental Concepts & an Overview of The Wavelet Theory*. – 1996. – C. 1-30.
183. Portnyagin M. V., Ponomareva V. V., Zelenin E. A., Bazanova L. I., Pevzner M. M., Plechova A. A., Rogozin A. N, Garbe-Schönberg D. TephraKam: geochemical database of glass compositions in tephra and welded tuffs from the Kamchatka volcanic arc (northwestern Pacific) // *Earth System Science Data*. – 2020. – T. 12. – N 1. – C. 469-486.
184. Rouwet D., Tassi F., Mora-Amador R., Sandri L. and Chiarini, V., 2014. Past, present and future of volcanic lake monitoring // *Journal of volcanology and geothermal research*. – 2014. – T. 272. – C. 78-97.

185. Saryg-Ool B.Y., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M. and 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. – T. 581. – C. 460-471.
186. 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*. – 2015. – C. 201-217.
187. Siebert L., Simkin T., Kimberly P. *Volcanoes of the World*. Oakland: University of California Press, 2011. – 568 c.
188. Sojka M., Siepak M., Pietrewicz K. Concentration of Rare Earth Elements in surface water and bottom sediments in Lake Wadag, Poland // *Journal of Elementology*. – 2019. – T. 24. – N 1. – C. 125 – 140.
189. Solotchina E. P., Prokopenko A. A., Vasilevsky A. N., Gavshin V. M., Kuzmin M. I., Williams, D. F. Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal // *Clay minerals*. – 2002. – T. 37. – N 1. – C. 105-119.
190. Sriwana T., Van Bergen M. J., Varekamp J. C., Sumarti S., Takano B., Van Os B. J. H., Leng M. J. Geochemistry of the acid Kawah Putih lake, Patuha volcano, west Java, Indonesia // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2000. – T. 97. – №. 1-4. – C. 77-104.
191. StatSoft I. N. C. *Statistica (Data Analysis Software System)*, Version 10 (Tulsa, Oklahoma, USA, StatSoft Inc.). – 2011.
192. Stenchikov G. The role of volcanic activity in climate and global changes // *Climate change*. – 2021. – C. 607-643.
193. Stothers R. B. Volcanic eruptions and solar activity // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1989. – T. 94. – N 12. – C. 17371-17381.
194. Strakhovenko V. D., Solotchina E. P., Vosel' Y. S., Solotchin, P. A. Geochemical factors for endogenic mineral formation in the bottom sediments of the Tazheran lakes (Baikal area) // *Russian Geology and Geophysics*. – 2015. – T. 56. – N 10. – C. 1437-1450.
195. Strakhovenko V., Subetto D., Ovdina E., Belkina N., Efremenko N. Distribution of elements in iron-manganese formations in bottom sediments of Lake Onego (NW Russia) and small lakes (Shotozero and Surgubskoe) of adjacent territories // *Minerals*. – 2020. – T. 10. – N 5. – C. 440-450.
196. Swingedouw D. Mignot J., Ortega P., Khodri M., Menegoz M., Casso C., Hanquiez, V. Impact of explosive volcanic eruptions on the main climate variability modes // *Global and Planetary Change*. – 2017. – T. 150. – C. 24-45.

197. Swindles G. T., Lawson I. T., Matthews I. P., Blaauw M., Daley T. J., Charman D. J., Turner, T. E. (2013). Centennial-scale climate change in Ireland during the Holocene // *Earth-Science Reviews*. – 2013. – T. 126. – C. 300-320.
198. Symonds R.B., Rose W.I., Reed M.H., Lichte F.E. and Finnegan D.L. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – T. 51. – N 8. – C. 2083-2101.
199. Tanaka K., Akagawa F., Yamamoto K., Tani Y., Kawabe I., Kawai T. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition // *Quaternary Science Reviews*. – 2007. – T. 26. – N 9. – C. 1362-1368.
200. Taran Y.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I., 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – T. 59. – N 9. – C. 1749-1761.
201. 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. – T. 178. – N 2. – C. 224-236.
202. Taylor S. R., McLennan S. M. The geochemical evolution of the continental crust // *Reviews of geophysics*. – 1995. – T. 33. – №. 2. – C. 241-265.
203. Thorarinsson S. Tefrokronologiska studier på Island: Þjórsárdalur och dess förödelse (швед.). – Thesis (doctoral) – Stockholms Högskola. – 1944. – P. 217 p.
204. Torrence C., Compo G. P. A practical guide to wavelet analysis // *Bulletin of the American Meteorological society*. – 1998. – T. 79. – N 1. – C. 61-78.
205. Vakh E. A., Vakh A. S., Petukhov V. I., Pavlova G. Y., Tarasenko I. A., Zubtsova A. S. Study on rare-earth elements distribution in surface waters of Primorsky region // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2017. – T. 87. – №. 7. – C. 072005.
206. Varekamp J. C. The chemical composition and evolution of volcanic lakes // *Volcanic Lakes*. – Berlin: Springer, 2015. – C. 93-123.
207. Varekamp J. C., Pasternack G. B., Rowe Jr G. L. Volcanic lake systematics II. Chemical constraints // *Journal of volcanology and geothermal research*. – 2000. – T. 97. – N 1-4. – C. 161-179.
208. Vinokurov S. F., Petrenko D. B., Sychkova V. A., Tarasova, N. P. REE distribution of snow samples: a sensitive indicator of environment pollution // *Doklady Earth Sciences*. – 2014. – T. 456. – N 1. – C. 602-615.

209. White D. E. Metal contents of some geothermal fluids // Symposium: Problems of postmagmatic ore deposition. – 1965. – T. 2. – C. 432-442.
210. Wolff C. L. 'Intermittent' solar periodicities // Solar physics. – 1992. – T. 142. – C. 187-195.
211. Wu, J., Zhu, Z., Sun, C., Rioual, P., Chu, G., & Liu, J. The significance of maar volcanoes for palaeoclimatic studies in China // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2019. – T. 383. – C. 2-15.
212. Yeroshchev-Shak V.A., Karpov G.A., Kireyev F.A. and Bochko R.A. Thermal Lake Fumarol'noye: A basin of active ore deposition in Kamchatka // International Geology Review. – 1985. – T. 27. – N 10. – C. 1135-1148.
213. Zhang X., Scholz C. A. Turbidite systems of lacustrine rift basins: Examples from the Lake Kivu and Lake Albert rifts, East Africa // Sedimentary Geology. – 2015. – T. 325. – C. 177-191.
214. Zelenin E., Kozhurin A., Ponomareva V., Portnyagin, M. Tephrochronological dating of paleoearthquakes in active volcanic arcs: A case of the Eastern Volcanic Front on the Kamchatka Peninsula (northwest Pacific) // Journal of Quaternary Science. – 2020. – T. 35. – N 1-2. – C. 349-361.
215. Zolotarev K. V., Goldberg E. L., Kondratyev V. I., Kulipanov G. N., Miginsky E. G., Tsukanov V. M., Kolmogorov, Y. P. Scanning SR-XRF beamline for analysis of bottom sediments // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – T. 470. – N 1. – C. 376-379.