

УДК 551.21/23

## КРАТЕРНОЕ ОЗЕРО КИПАЮЩЕЕ В КАЛЬДЕРЕ ВУЛКАНА ГОЛОВНИНА: ГЕОХИМИЯ ВОДЫ И ГАЗОВ, ВЫНОС МАГМАТИЧЕСКИХ ЛЕТУЧИХ (о. КУНАШИР)

© 2023 г. Е. Г. Калачева<sup>а</sup>, \*, Ю. А. Таран<sup>а</sup>, Е. В. Волошина<sup>а</sup>, К. В. Тарасов<sup>а</sup>,  
Д. В. Мельников<sup>а</sup>, Т. А. Котенко<sup>а</sup>, Д. Ю. Эрдниева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

\*e-mail: keg@kscnet.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Озеро Кипящее площадью ~4.6 га и максимальной глубиной 25 м заполняет воронку взрыва вблизи одного из экструзивных куполов кальдеры вулкана Головнина. Вода озера — ультракислая ( $\text{pH} = 2.2\text{--}2.5$ ) хлоридно-сульфатного типа с минерализацией 2.0–2.2 г/л. Температура воды на поверхности варьирует от 30 до 100°C, средняя — 37°C. Сток озера осуществляется через Протоку в оз. Горячее с расходом в августе 2021 г. 120 л/с. Гидротермальный сток магматических Cl и S (в виде  $\text{SO}_4$ ) из озера Кипящее составляет 10 т/день и 5.4 т/день соответственно. Впервые оцененный общий диффузионный вынос диоксида углерода с поверхности оз. Кипящее превышает 5.4 т/сут. Полученные по результатам полевых работ в 2020–2021 гг. геохимические данные указывают на усиление (по сравнению с 2015 г.) гидротермальной деятельности в кальдере вулкана Головнина.

**Ключевые слова:** кальдера Головнина, гидротермальная система, вулканические озера, геохимия вод, магматические летучие

**DOI:** 10.31857/S0203030622700018, **EDN:** ARDAAU

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно [Delmelle et al., 2015], 16% из 714 голоценовых вулканов мира содержат одно или несколько озер, заполняющие как небольшие гидротермальные воронки взрыва и кратеры, так и целые кальдеры. Эти озера классифицируются по местоположению, химическому составу, откликом на вулканические процессы [Pasternack, Varekamp, 1997; Varekamp et al., 2000]. Среди них наиболее интересный тип — вулканические ультракислые озера, которые являются поверхностными проявлениями гидротермальных систем, напрямую или косвенно связанных с дегазацией магматического очага, расположенного на некоторой глубине непосредственно под озером [Christenson, Wood, 1993]. Подобные озера отличаются непостоянством химического состава и температуры, их состояние напрямую отражает состояние вулкана-хозяина (например, обзоры в монографии [Volcanic Lakes, 2015]). Вследствие этого, ультракислые кратерные озера стали одними из основных объектов геохимического мониторинга, проводимого вулканологами в ряде стран (Япония, Индонезия, Коста-Рика, Мексика и др.) Основными определяемыми параметрами являются температура, pH, электропровод-

ность, химический состав и состав растворенных и свободно выделяющихся газов. Колебания отношений индикаторных элементов, таких как Cl,  $\text{SO}_4$ , Mg и др., или изменение потока газа с поверхности озера, в первую очередь  $\text{CO}_2$ , может свидетельствовать об изменении состояния вулкана (например, [Rouwet et al., 2014]).

На вулканах Курильских островов встречаются разнообразные по размерам и химическому составу озера, однако озера с ультракислой водой сульфатно-хлоридного (хлоридно-сульфатного) состава связаны только с тремя вулканами — Эбеко, расположенного в северной части о. Парамушир, Пик Палласа, занимающего центральную часть о. Кетой, и кальдера вулкана Головнина, формирующая южную оконечность о. Кунашир. Постройка вулкана Головнина представляет собой очень пологий усеченный конус с ассиметричным строением. Северо-западные склоны круто обрываются к морю, а южные — полого переходят в широкую прибрежную равнину. В настоящее время вершинную часть постройки занимает кальдера диаметром около 6 км и площадью 27 км<sup>2</sup> (рис. 1а, 1в), сформированная около 40 тыс. лет назад [Брайцева и др., 1994]. Средняя высота над уровнем моря дна кальдеры со-



**Рис. 1.** Кальдера вулкана Головнина.

а – общий вид; б – положение в Курильской островной дуге; в – схема расположения термальных полей.

1, 2 – фотографии термальных полей западного экструзивного купола (вид с центра оз. Горячее) (1) и восточного экструзивного купола и оз. Кипящее (2).

ставляет 130 м, борта ее не превышают 400–500 м. Наивысшую отметку имеет гора Головнина (547 м). Дно кальдеры пологое с небольшим уклоном на северо-запад, пониженную часть занимает оз. Горячее, одно из наиболее крупных озер Курильских островов. На его юго-восточном берегу расположены два экструзивных купола (Восточный и Западный) андезито-дацитового состава [Горшков, 1967], у подножия которых в пределах небольших эксплозивных кратеров сосредоточены наиболее мощные проявления современной сольфатарной и гидротермальной деятельности вулкана Головнина (см. рис. 1в). Термальное оз. Кипящее (объект нашего исследования) занимает дно небольшого (диаметр 350 м) кратера взрыва у подножия Восточного экструзивного купола. Два озера соединены протокой; через нее осуществляется сток из оз. Кипящее в оз. Горячее.

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

ставлено современному минералообразованию посвящено достаточно много публикаций [Сидоров, 1966; Никитина, 1988; Бортникова и др., 2013 и др.], тогда как изучению геохимических особенностей озер, их массовому и химическому балансу до настоящего времени не уделялось достаточного внимания. Отрывочные сведения об оз. Кипящее даются только вместе с общей характеристикой гидротермальной деятельности вулкана Головнина. Краткие описания с приведением общего химического состава представлены в работах [Набоко, 1958; Сидоров, 1966; Мархинин, Стратула, 1977 и др.]. Состав озерных осадков детально описан в монографии Г.М. Власова [1971] и в работах [Набоко, 1958; Фазлуллин, Батоян, 1989]. Некоторые особенности химического состава водоема рассмотрены в работе [Зотов и др., 1988], вопросы массового и химического баланса затронуты в работе [Kalacheva et al., 2017]. Морфология озера пред-

ставлена в монографии об озерах Курильских островов [Козлов, 2015].

В данной работе, на основании гидрохимического и газового опробования, результатов батиметрической съемки и гидрологических работ, выполненных в 2020–2021 гг., приводятся новые данные по химическому составу вод и батиметрии озера. Помимо общего состава, показано распределение микроэлементов, включая редкоземельные элементы (РЗЭ). Дается оценка выноса магматических летучих: гидротермальный поток (Cl и S (как  $\text{SO}_4$ )), а также диффузионный поток  $\text{CO}_2$  с поверхности озера. Кроме того, обсуждаются проблемы формирования химического состава термальных вод, питающих озеро.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основной объем экспедиционных работ был проведен в сентябре 2020 г. и в июле 2021 г. Полевые исследования включали: 1) гидрохимическое опробование озера вдоль береговой линии, термальных источников и речных вод; 2) гидрометрические работы (определение расходов) в руслах водотоков; 3) эхолотную съемку озера; 4) поинтервальное гидрохимическое опробование в центральной части озера; 5) измерение диффузионного потока  $\text{CO}_2$  с поверхности озера и по его береговой линии; 6) аэрофотосъемку озера и прилегающих территорий. Схема гидрохимического опробования представлена на рис. 2а.

В местах отбора проб проводилось измерение pH, температуры и минерализации воды с помощью портативного анализатора Multi 340i/SET фирмы WTW. Пробы на макрокомпонентный анализ отбирались в пластиковые бутылки объемом 0.5 л, для определения микроэлементов пробы фильтровались в пробирки на 50 мл. Для отбора глубинных проб использовался батометр объемом 1 л. Учитывая низкий природный pH исследуемых вод, дополнительного подкисления проб не проводилось.

Аэрофотосъемка озера Кипящее проводилась 08.09.2020 г. при помощи БПЛА DJI Mavic 2 Enterprise Advanced. На данном аппарате установлена двойная фотокамера (модель FC2403), которая позволяет делать снимки в видимом и тепловом инфракрасном диапазонах. На основе проведенной съемки были построены два (в видимом и инфракрасном диапазоне) ортофотоплана поверхности озера и прилегающей береговой границы.

Замеры потока почвенного  $\text{CO}_2$  производились методом накопительной камеры, детально описанным в работе [Chiodini et al., 1998], с помощью прибора LI-COR LI-8100 (Канада). Так-

же, в каждой точке была замерена температура грунта и воды на глубине до 20 см.

Для проведения гидрологических работ использовалась гидрометрическая микровертушка ГМЦМ-1, предназначенная для измерения осредненной за время наблюдения скорости течения водного потока в водотоках.

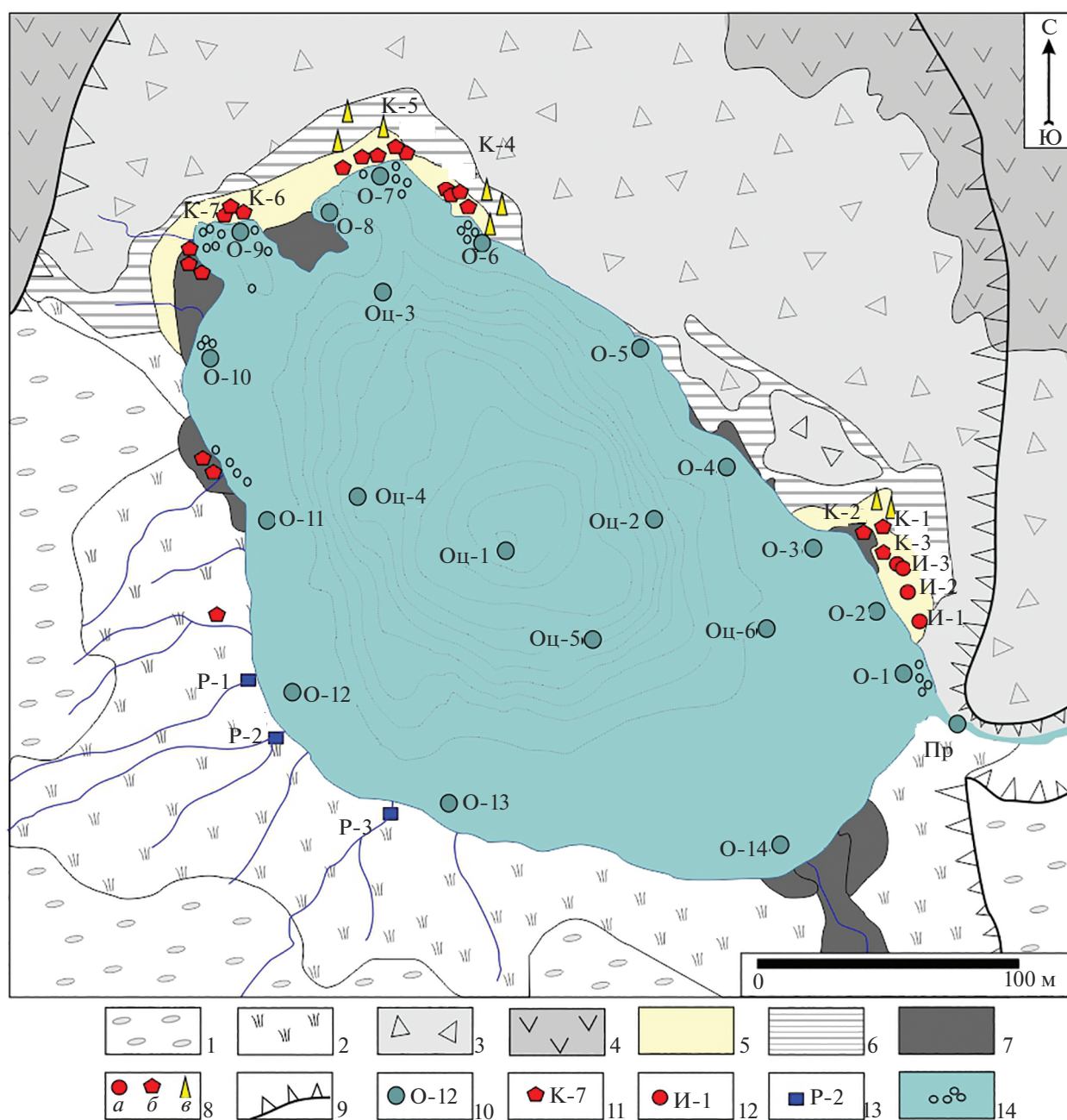
Анализ макрокомпонентов в водных пробах выполнялся авторами в Лаборатории постмагматических процессов ИВиС ДВО РАН. Определение концентраций  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  производилось на ионном хроматографе Metrohm 883. Содержание  $\text{SiO}_2$  и бора определялось фотоколориметрическим методом, Al, Fe — методом атомной адсорбции. Определение микроэлементов методом ICP-MS (Agilent 7500 CE) выполнялось в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН, Владивосток.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *История формирования и современное состояние оз. Кипящее*

Формирование взрывной воронки, врезанной в южный склон Восточного экструзивного купола и прилегающий участок дна кальдеры, произошло в результате фреатического извержения вулкана Головнина 640–680 лет назад [Фазлуллин, Батоян, 1989]. Палеорекострукция донных отложений оз. Горячее, выполненная в цитируемой публикации, показала, что образовавшееся после взрыва озеро долгое время заполняло всю воронку. Примерно 400 лет назад русло серной протоки, по которой осуществлялся сток в соседнее озеро, значительно углубилось. Это стало причиной значительного снижения уровня воды с образованием террасы, частично сохранившейся в настоящее время. Существует мнение и об искусственном происхождении Протоки [Власов, 1971; Сидоров, 1966; и др.], однако данная информация нигде не детализируется. (Далее в тексте Протока будет именоваться собственным). Во времена эксплуатации серного месторождения (до 1945 г.), для снижения уровня воды оз. Кипящее, проводилось регулирование поверхностного стока холодных вод в озеро<sup>1</sup>. Вдоль юго-западного берега, где происходит максимальный объем притока метеорных вод, и далее на юг, по диагонали пересе-

<sup>1</sup> Бочкарев В.В., Власов Г.М., Марков А.К. и др. Геолого-промышленный отчет о поисковых и разведочных работах в 1948 году на серу Курильской геологической экспедиции № 212 на островах Итуруп и Кунашир. Хабаровск, 1948. 359 с.



**Рис. 2.** Схема оз. Кипящее с точками гидрохимического опробования 2020–2021 гг. (геологическая основа – из работы [Власов, 1971]).

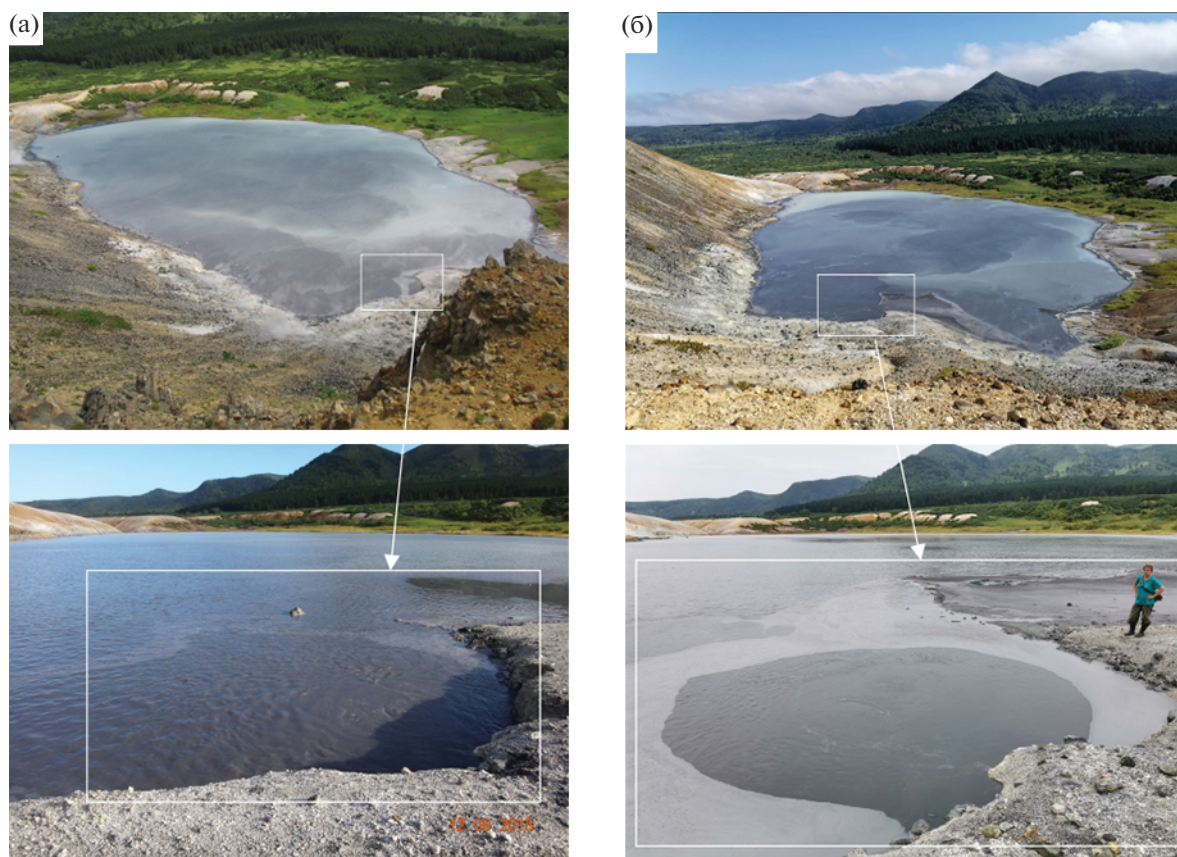
1 – отложения высоких озерных террас; 2 – торфяники; 3 – глыбовый делювий; 4 – андезиты; 5 – поверхностные суб-лимационные отложения серы; 6 – каолинизированные породы; 7 – озерные сероносные илы; 8 – термопроявления (источники (а), котлы (б), сольфатары (в)); 9 – обрывы; 10–14 – точки отбора проб: 10 – озеро, 11 – котлы, 12 – источники, 13 – ручьи, 14 – зоны выделения свободного газа.

кая мелководную часть озера, был установлен отводящий желоб, по которому водный поток попал непосредственно в Проток.

На берегах оз. Кипящее четко выделяются две зоны, в пределах которых наблюдается рассредоточенное парение, концентрируются сольфатары, кипящие водные и водно-грязевые котлы в

широком диапазоне рН (2.5–6) и термальные источники с температурой 65–76°C, рН = 6.6–6.8. Основная зона термопроявлений, с наиболее крупными сольфатарами, находится в северо-западной части озера (см. рис. 2). Часть парогазовых струй находится под водой; из-за постоянно выделяющихся газов поверхность озера постоян-





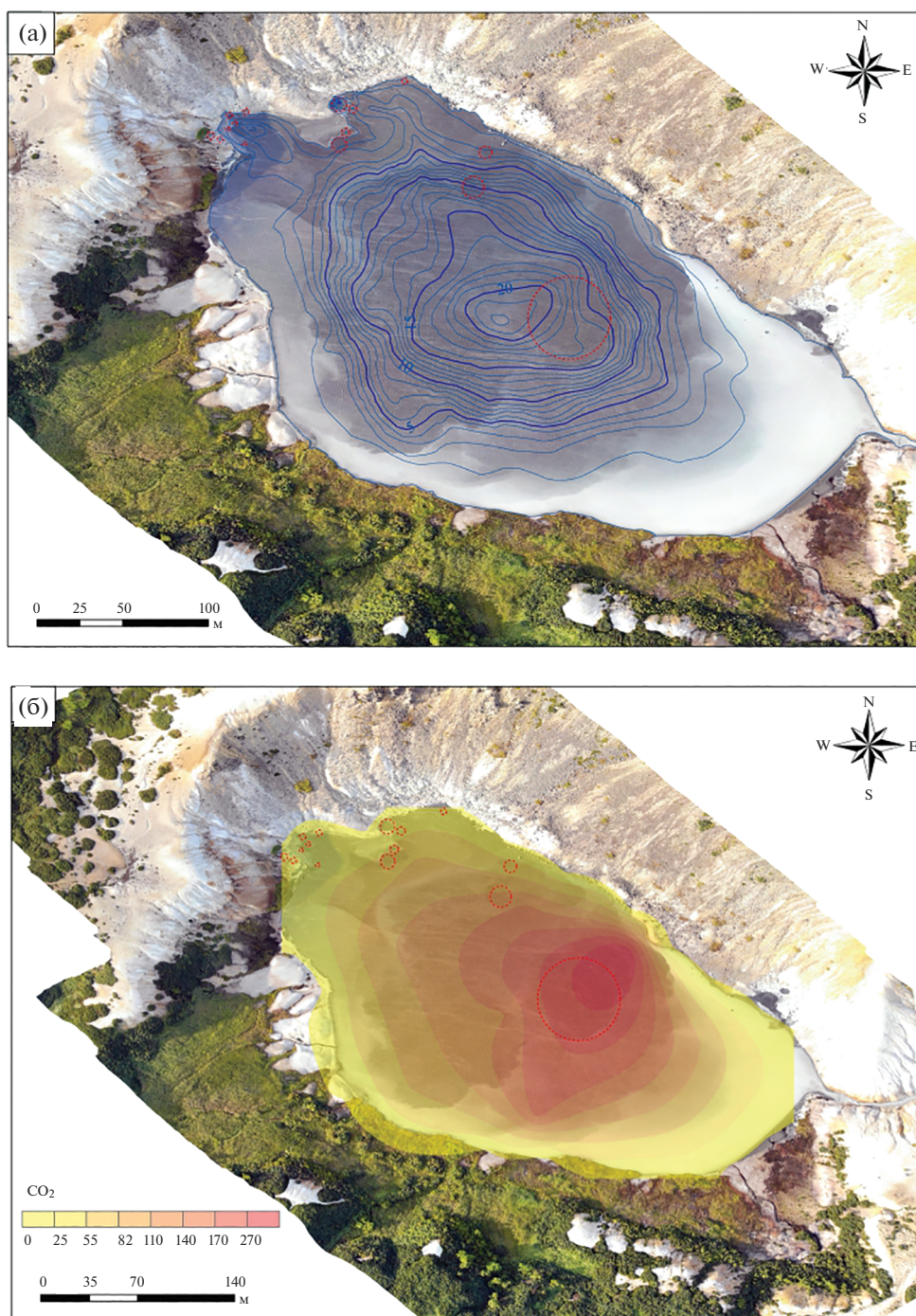
**Рис. 3.** Воронка с термальным потоком в северо-западной части оз. Кипящее по состоянию на сентябрь 2015 г. (а) и сентябрь 2020 г. (б).

но находится в движении, создается иллюзия кипения, хотя температура воды вблизи выходов значительно ниже  $100^{\circ}\text{C}$ . Здесь же в ходе полевых работ в 2015 г. нами был зафиксирован мощный подводный выход термальных вод рядом с берегом (рис. 3а). При повторном посещении в 2020 г. было выявлено, что вблизи этого источника изменилась конфигурация береговой черты, сформировался новый полуостров за счет серных песчаных отложений, перемещенных термальными потоками, а сам подводный источник стал более ярко выражен (см. рис. 3б). Выход термальных вод с температурой  $50^{\circ}\text{C}$  (в приповерхностном слое) проявляется в виде грифона с радиально расходящимися потоками воды и кольцом темно-серой пены, окружающей разгрузку. Согласно работам [Набоко, 1958; Власов, 1971], песок вокруг озера и пена, плавающая по его поверхности, более чем на 90% состоят из серных сферических образований. Измеренная глубина воронки, из которой поступает вода, составила 4.5 м. Аэрофотосъемка озера с помощью квадрокоптера выявила еще несколько воронок, сквозь которые, вероятно, поступает гидротермальный поток (рис. 4а).

Для уточнения геометрии дна озера в июле 2021 г. нами было выполнено эхолотное профилирование, по результатам которого была построена батиметрическая схема и рассчитаны морфометрические параметры озера. По нашим данным максимальная глубина озера составляет 25 м, что на 9 м больше, чем данные, полученные в 2006 г. [Козлов, 2015]. Рассчитанный по результатам съемки объем водных масс  $= 2.9 \times 10^5 \text{ м}^3$ , сравним с оценкой, сделанной нами ранее на основе опубликованной батиметрической схемы [Kalacheva et al., 2017].

#### *Химический состав газов и оценка диффузионного $\text{CO}_2$*

Химический и изотопный состав свободных газов термальных источников и низкотемпературных фумарол, расположенных на берегах оз. Кипящее, подробно рассмотрены нами в работе [Kalacheva et al., 2017]. Показано, что в составе газов преобладает  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  (более 90 об. %) с относительно высоким содержанием метана и водорода ( $\leq 0.5$  об. %). Концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в сухом газе фумарол достигает 24 об. %. Свободные газы,



**Рис. 4.** Батиметрическая карта оз. Кипящее (а) и распределение потока CO<sub>2</sub> по площади оз. Кипящее (б).

выделяющиеся со дна озера, имеют углекислый состав с повышенным (до 7 об. %) содержанием сероводорода.

В дополнение к ранее изученному химическому составу свободно выделяющихся газов, в сентябре 2020 г. была выполнена съемка диффузион-

ного потока CO<sub>2</sub> по берегу, а в июле 2021 г. — с поверхности воды оз. Кипящее. Измерения вдоль береговой линии выполнялись на участках, сложенных озерными и гидротермальными отложениями и лишенных растительности. Изучение потока с водной поверхностью выполнялись с по-



мощью плавучей платформы. Всего было выполнено более 30 наземных замеров на расстоянии не более 10 м от границы с водой и 10 измерений по площади озера. По результатам работ была построена карта-схема распределения потока  $\text{CO}_2$  с поверхности озера с захватом береговой линии (см. рис. 46). Выявлено, что объем потока углекислого газа сквозь почву незначительный и варьирует от 0.5 до 11 г/м<sup>2</sup>/сут. Максимальные значения были определены на наиболее активных термальных площадках, вблизи скоплений водно-грязевых котлов северо-западной части и на термальной площадке у Протоки, вытекающей из озера. Минимальные — на заболоченном участке на южном берегу. Диффузионный поток  $\text{CO}_2$  с поверхности озера на порядок выше, чем с прилегающих термальных полей. Учитывая то, что растворимость  $\text{CO}_2$  в воде падает с повышением температуры, а в кислых условиях не переходит в раствор в виде гидрокарбонат-иона, то можно считать, что с водной поверхности оз. Кипящее в атмосферу выносится тот же объем  $\text{CO}_2$ , что поступает со дна озера. Высокая интенсивность потока сквозь воду, по сравнению с термальными площадками, может говорить о поступлении значительного количества термального флюида со дна озера и о лучшей проницаемости пород, слагающих дно озера. Прибрежные термальные поля сложены толщей слабопроницаемых плотных серно-глинистых отложений, препятствующих площадному выходу газов. С поверхности озера диффузионный поток  $\text{CO}_2$  неравномерен и варьирует в диапазоне от 60 до 270 г/м<sup>2</sup>/сут (см. рис. 46). Максимальная величина, практически в 5 раз превышающая среднее значение по площади водоема, обнаружена в северо-восточной части озера. Другая точка с высокими значениями определена на противоположном краю озера вблизи заболоченного участка. Возможно, это не точечные выходы  $\text{CO}_2$ , а линейная разгрузка сквозь разломную зону, пересекающую озеро с юго-запада на северо-восток и далее через подводное фумарольное поле оз. Горячее. Для уточнения данного факта необходимо провести детальные измерения как на оз. Кипящее, так и выходя за его пределы.

На основании полученных данных по распределению интенсивности потока  $\text{CO}_2$  мы оценили общий диффузионный вынос диоксида углерода с поверхности оз. Кипящее, который составляет 5.2 т/сут, а с учетом прибрежной зоны — более 5.4 т/сут. Эти оценки носят предварительный характер, для уточнения объема выносимого углекислого газа сквозь оз. Кипящее необходимо про-

вести исследования с более частым шагом измерений.

#### *Геохимия вод оз. Кипящее и близлежащих термальных полей*

В табл. 1 и 2 представлены данные гидрохимического опробования оз. Кипящее за 2020–2021 гг., а также репрезентативные анализы термальных и речных вод его водосборной площади. В построении графиков использовался весь набор имеющихся у авторов данных, полученных по результатам экспедиционных работ 2015–2021 гг.

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

Величина pH воды в озере менее подвержена изменениям как по площади и глубине, так и во времени. Диапазон величин по поверхности составляет от 2.12 до 2.53, максимальные показатели зафиксированы на южной стороне озера, минимальные — в зоне подводных выходов термальных вод. По глубине в центральной воронке показатели стабильные по всему профилю (2.19–2.21).

**Химический состав береговых термопроявлений.** Для дальнейшего сравнительного анализа озерных вод и береговых термопроявлений дадим краткую характеристику наземных термальных вод.

Вблизи оз. Кипящее встречаются, преимущественно, два типа термальных водопроявлений: 1) кипящие котлы с низким pH = 2–4 и минерализацией до 3.2 г/л; 2) горячие (до 62–88°C) термальные источники с близонейтральным pH (6.9–7.2) и минерализацией ~1 г/л. В анионном составе котлов преобладает сульфат-ион (до 1.9 г/л) (см. табл. 2), в относительно небольших количествах (в среднем 20–25 мг/л) постоянно присутствует

Таблица 1. Химический состав вод оз. Кипящее, мг/л

| Шифр                  | Дата отбора | T, °C | pH (лаб) | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | B     | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>общ</sub> | Al    | Минерализация, г/л |
|-----------------------|-------------|-------|----------|----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------|------------------|-------------------|-------|--------------------|
| Озеро береговая линия |             |       |          |                |                 |                               |                 |                |                  |                  |       |                  |                   |       |                    |
| O-1                   | 09.09.2020  | 37.4  | 2.25     | 1.70           | 956             | 498                           | 319             | 42.9           | 118              | 50.9             | 29.6  | 137              | 17.02             | 10.45 | 2.18               |
| O-2                   | 12.09.2020  | 33.0  | 2.31     | 2.52           | 1087            | 532                           | 350             | 46.4           | 119              | 54.9             | 19.8  | 161              | 23.56             | 11.55 | 2.41               |
| O-3                   |             | 36.8  | 2.53     | 1.46           | 839             | 454                           | 292             | 38.7           | 135              | 48.8             | 15.8  | 166              | 15.48             | 8.77  | 2.02               |
| O-4                   |             | 32.5  | 2.40     | 1.73           | 990             | 466                           | 328             | 43.5           | 118              | 50.0             | 17.2  | 164              | 18.43             | 10.36 | 2.21               |
| O-5                   |             | 38.7  | 2.31     | 2.19           | 1085            | 527                           | 352             | 46.4           | 121              | 54.4             | 21.5  | 162              | 21.13             | 11.63 | 2.40               |
| O-6                   | 10.09.2020  | 47.7  | 2.12     | 1.95           | 1040            | 454                           | 342             | 46.2           | 116              | 52.8             | 35.3  | 137              | 17.22             | 11.15 | 2.25               |
| O-7                   |             | 50.0  | 2.21     | 1.74           | 1004            | 494                           | 338             | 44.5           | 165              | 52.7             | 35.1  | 143              | 18.96             | 11.47 | 2.31               |
| O-8                   |             | 49.9  | 2.18     | 1.86           | 1054            | 430                           | 344             | 44.5           | 114              | 53.1             | 34.1  | 141              | 17.52             | 11.50 | 2.25               |
| O-9                   |             | 63.0  | 2.27     | 1.61           | 831             | 391                           | 278             | 35.7           | 98.4             | 43.5             | 17.0  | 156              | 14.54             | 10.33 | 1.88               |
| O-10                  | 12.09.2020  | 40.8  | 2.37     | 1.92           | 994             | 481                           | 325             | 42.5           | 110              | 50.5             | 19.6  | 158              | 18.94             | 11.00 | 2.21               |
| O-11                  |             | 35.2  | 2.33     | 1.93           | 1046            | 500                           | 340             | 44.6           | 114              | 52.7             | 17.9  | 154              | 19.52             | 11.24 | 2.30               |
| O-12                  |             | 34.3  | 2.37     | 1.79           | 982             | 453                           | 319             | 40.0           | 107              | 49.5             | 26.7  | 128              | 15.53             | 10.39 | 2.13               |
| O-13                  |             | 37.3  | 2.30     | 2.00           | 1079            | 514                           | 350             | 46.0           | 117              | 54.3             | 30.0  | 159              | 17.43             | 11.37 | 2.38               |
| O-14                  |             | 36.1  | 2.32     | 2.00           | 1084            | 489                           | 352             | 46.5           | 118              | 54.6             | 42.2  | 142              | 17.21             | 11.91 | 2.36               |
| Озеро центр           |             |       |          |                |                 |                               |                 |                |                  |                  |       |                  |                   |       |                    |
| O-1/5*                | 18.07.2021  | 36.7  | 2.20     | 2.07           | 1035            | 552                           | 321             | 43.6           | 108              | 49.1             | —     | —                | —                 | —     | 2.11               |
| O-1/10*               |             | 36.5  | 2.19     | 1.90           | 1027            | 562                           | 319             | 43.5           | 107              | 49.0             | —     | —                | —                 | —     | 2.11               |
| O-1/15*               |             | 37.2  | 2.19     | 1.91           | 1025            | 581                           | 318             | 43.5           | 107              | 49.1             | —     | —                | —                 | —     | 2.13               |
| O-1/20*               |             | 37.0  | 2.21     | 2.06           | 1064            | 576                           | 320             | 43.3           | 107              | 48.8             | —     | —                | —                 | —     | 2.16               |
| Оц-1/25*              |             | 36.4  | 2.18     | 2.06           | 1070            | 577                           | 320             | 43.3           | 107              | 48.9             | —     | —                | —                 | —     | 2.17               |
| Оц-2/0*               |             | 38.4  | 2.20     | 2.25           | 987             | 648                           | 329             | 44.7           | 110              | 50.3             | —     | —                | —                 | —     | 2.17               |
| Оц-2/5*               |             | 37.0  | 2.18     | 2.29           | 966             | 728                           | 321             | 43.5           | 107              | 49.1             | —     | —                | —                 | —     | 2.22               |
| Оц-2/10*              |             | 36.2  | 2.17     | 2.49           | 963             | 750                           | 322             | 43.5           | 107              | 49.1             | —     | —                | —                 | —     | 2.24               |
| Оц-3/0*               | 19.07.2021  | 38.5  | 2.20     | 1.90           | 1033            | 563                           | 321             | 43.3           | 107              | 49.0             | —     | —                | —                 | —     | 2.12               |
| Оц-3/3*               |             | 37.2  | 2.21     | 1.90           | 1014            | 558                           | 321             | 43.3           | 108              | 49.0             | —     | —                | —                 | —     | 2.10               |
| Оц-4/0*               | 18.07.2021  | 35.9  | 2.22     | 1.98           | 1040            | 526                           | 321             | 43.3           | 107              | 49.0             | —     | —                | —                 | —     | 2.09               |
| Оц-4/6*               |             |       | 2.24     | 1.96           | 1009            | 515                           | 317             | 42.8           | 106              | 48.3             | —     | —                | —                 | —     | 2.04               |
| Оц-5                  | 19.07.2021  | 35.7  | 2.20     | 2.06           | 1047            | 567                           | 321             | 43.4           | 107              | 49.1             | —     | —                | —                 | —     | 2.14               |
| Оц-6                  |             | 36.5  | 2.20     | 2.10           | 1038            | 611                           | 322             | 43.4           | 107              | 49.0             | —     | —                | —                 | —     | 2.17               |
| Протока               |             |       |          |                |                 |                               |                 |                |                  |                  |       |                  |                   |       |                    |
| Пр2015                | 12.09.2015  | 29.4  | 2.49     | 1.14           | 687             | 254                           | 218             | 24.0           | 71.5             | 28.4             | —     | —                | —                 | —     | 1.28               |
| Пр2017                | 06.08.2017  | 32.5  | 1.86     | 1.46           | 779             | 401                           | 232             | 31.4           | 93.6             | 39.8             | 19.78 | 167              | 10.39             | 8.15  | 1.78               |
| Пр2020                | 09.09.2020  | 37.8  | 2.19     | 1.75           | 980             | 541                           | 326             | 43.0           | 113              | 51.0             | 27.9  | 140              | 15.96             | 10.51 | 2.25               |
| Пр2021                | 17.07.2021  | 31.7  | 2.23     | 1.75           | 933             | 482                           | 303             | 41.0           | 105              | 46.9             | —     | —                | —                 | —     | 1.91               |

Примечание. \*Цифра после знака “/” — глубина отбора проб, м; прочерк — не определялось.

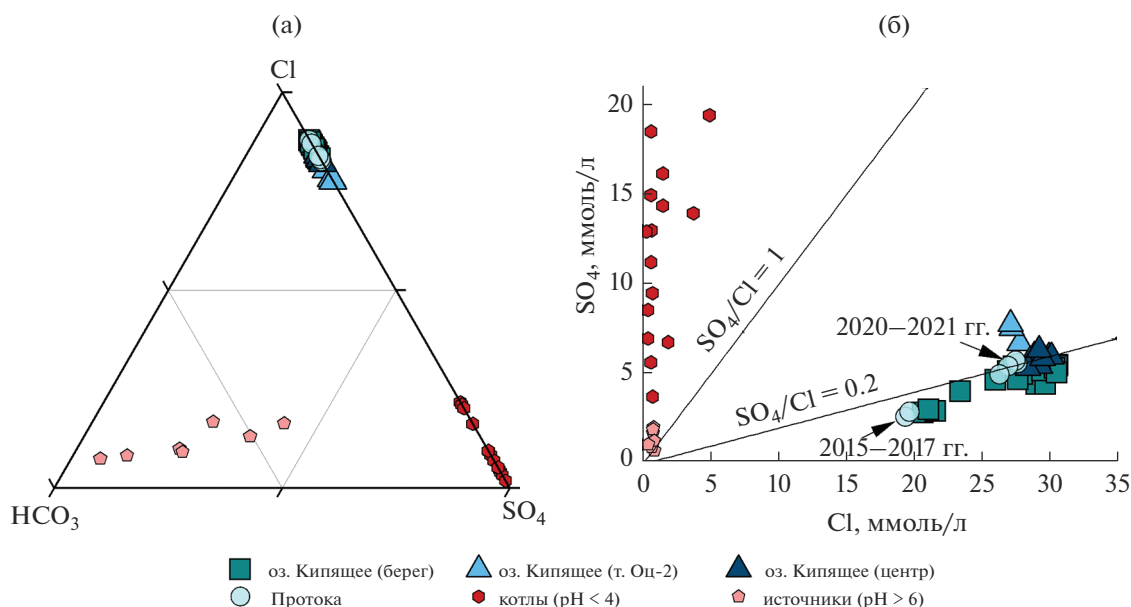


**Таблица 2.** Химический состав термальных источников и речных вод вокруг оз. Кипящее, мг/л

| Шифр                     | Дата отбора | T, °C | pH (лаб) | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | B    | SiO <sub>2</sub> общ | Fe <sub>общ</sub> | Al <sup>3+</sup> | M, г/л |
|--------------------------|-------------|-------|----------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------------|-------------------|------------------|--------|
| Источники (И), котлы (К) |             |       |          |                 |                               |                               |                 |                |                  |                  |      |                      |                   |                  |        |
| И-1                      | 09.09.2020  | 62.5  | 6.89     | 30.0            | 71.8                          | 604                           | 101             | 10.32          | 135              | 30.08            | 1.49 | 222                  | <0.1              | 0.04             | 1.21   |
| И-2                      |             | 88.0  | 7.19     | 26.4            | 165                           | 312                           | 85.0            | 10.16          | 109              | 24.23            | 1.24 | 120                  | <0.1              | <0.04            | 0.85   |
| И-3                      |             | 75.7  | 6.60     | 26.6            | 186                           | 337                           | 85.8            | 10.38          | 110              | 24.64            | 1.26 | 124                  | <0.1              | <0.04            | 0.91   |
| К-1                      |             | 88.7  | 2.25     | 22.2            | 1252                          |                               | 85.5            | 11.77          | 78.0             | 13.59            | 4.52 | 266                  | 21.93             | 29.07            | 1.79   |
| К-2                      | 10.09.2020  | 91.7  | 2.13     | 21.2            | 1441                          |                               | 80.6            | 7.90           | 83.0             | 14.23            | 6.10 | 295                  | 18.65             | 26.27            | 1.99   |
| К-3                      |             | 65.7  | 2.36     | 12.7            | 826                           |                               | 60.8            | 7.36           | 52.7             | 10.48            | 1.53 | 257                  | 3.63              | 22.56            | 1.25   |
| К-4                      |             | 96.2  | 2.15     | 174             | 1869                          |                               | 248             | 19.8           | 160              | 16.55            | 7.76 | 191                  | 19.71             | 19.66            | 2.73   |
| К-5                      |             | 96.2  | 1.96     | 21.78           | 1782                          |                               | 34.9            | 6.523          | 18.97            | 6.75             | 0.51 | 294                  | 46.3              | 46.8             | 2.26   |
| К-6                      |             | 87.4  | 1.85     | н.о.            | 1817                          |                               | 115             | 6.509          | 153              | 120              | 7.26 | 145                  | 281               | 568              | 3.21   |
| К-7                      |             | 97.5  | 2.08     | 8.734           | 1246                          |                               | 54.0            | 7.39           | 56.31            | 5.17             | 0.88 | 252                  | 10.75             | 25.36            | 1.67   |
|                          |             |       |          |                 |                               |                               |                 |                |                  |                  |      |                      |                   |                  |        |
| Ручьи                    |             |       |          |                 |                               |                               |                 |                |                  |                  |      |                      |                   |                  |        |
| Р-1                      | 10.09.2020  | 9.7   | 6.63     | 9.043           | 24.48                         | 25.02                         | 8.57            | 0.79           | 11.54            | 2.15             | <0.2 | 56.6                 | <0.1              | <0.04            | 0.14   |
| Р-2                      |             | 9.5   | 6.66     | 8.985           | 25.64                         | 28.07                         | 9.04            | 0.89           | 10.57            | 2.09             | <0.2 | 57.5                 | <0.1              | <0.04            | 0.14   |
| Р-3                      |             | 9.0   | 6.57     | 9.206           | 19.72                         | 28.68                         | 9.05            | 0.91           | 9.88             | 1.92             | <0.2 | 51.4                 | <0.1              | <0.04            | 0.13   |

Cl<sup>-</sup>. Катионный состав довольно пестрый, что типично для вод данного типа. Преобладающие значения имеют ионы натрия и кальция с концентрациями 80–150 мг/л, содержания Al и Fe не превышают 10–30 мг/л. Термальные источники с близонейтральным pH относятся к гидрокарбонатно-сульфатному типу, при подчиненном зна-

чении Cl<sup>-</sup> (до 30 мг/л). Основными катионами выступают Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>. Если котлы встречаются на всех термальных площадках, то источники находятся только у подножия увала, сложенного сцементированными серными отложениями (см. рис. 1) на восточном берегу рядом с Протокой.

**Рис. 5.** Анионный состав вод оз. Кипящее и береговых термопроявлений.

а – треугольная диаграмма относительных концентраций HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>; б – соотношение SO<sub>4</sub>/Cl.

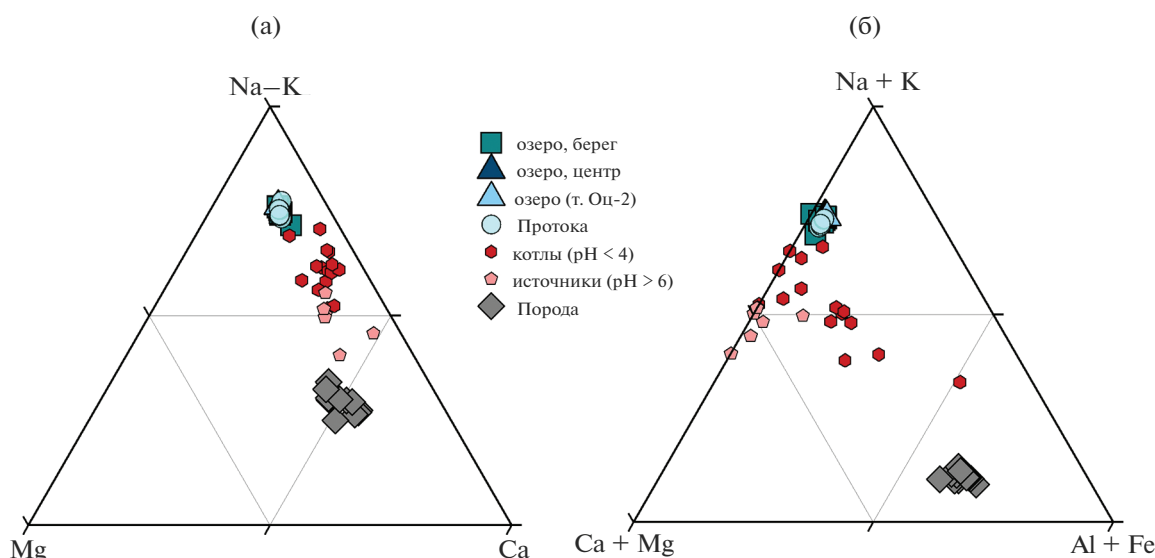


Рис. 6. Относительные концентрации катионов в воде оз. Кипящее и береговых термопроявлений. а – соотношение  $\text{Ca/Mg/Na + K}$ ; б – соотношение  $\text{Ca + Mg/Al + Fe/Na + K}$ .

**Химический состав оз. Кипящее.** Химический состав воды озера значительно отличается от состава береговых термопроявлений (см. табл. 1). Преобладающим анионом в данном случае выступает  $\text{Cl}^-$  с концентрациями до 1 г/л. Содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  практически в 2 раза меньше. На треугольной диаграмме анионов (рис. 5а) точки, отражающие состав вод озера, ложатся в одну компактную область. Во всех пробах присутствует фтор-ион в количестве до 2.5 мг/л и бор до 42 мг/л. Среднее весовое отношение  $\text{Cl/B}$  для кислых вод оз. Кипящее ~33.

При детальном рассмотрении данных, полученных по результатам гидрохимического опробования по всей площади, было выявлено, что отношение  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  воды озера в пробах, отобранных в прибрежной зоне, несколько отличается от тех, что получены из его центральной части (см. рис. 5б). Среднее молярное отношение  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  в первом случае составляет 0.18, а во втором, за счет более высоких концентраций сульфат-иона, немного выше – 0.20. При этом поинтервальное опробование в центре озера, включая участок с максимальными глубинами, не выявило значимых колебаний как в содержании сульфат- и хлор-ионов, так и их соотношениях по всему глубинному профилю (см. табл. 1). При постоянном отношении  $\text{SO}_4/\text{Cl} = 0.2$  с глубиной несколько возрастают концентрации и хлор- и сульфат-ионов. Из общей картины выбивается один участок озера (точка отбора Оц-2, см. рис. 2), в которой, как на поверхности, так и на глубине 5 и 10 м концентрации хлор- и сульфат-ионов отличаются от значений, полученных для других точек опробования.

С глубиной наблюдается уменьшение содержания  $\text{Cl}^-$  при увеличении  $\text{SO}_4^{2-}$  (см. табл. 1, рис. 5б), соотношение  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  в придонной части равно 0.3. Следует отметить, что на этом участке был измерен максимальный, значительно превышающий полученные данные для других участков, поток  $\text{CO}_2$  сквозь озеро. Повышенная диффузионная эманация углекислого газа может быть связана с увеличенным потоком гидротермального флюида к поверхности, который аэрофотосъемкой фиксируется на поверхности воды в виде кольцевой структуры (см. рис. 4а), сформированной расходящимся потоком термальных вод (“грифоном”), примерно таким, как можно наблюдать вблизи берега (см. рис. 3б). В геохимическом плане восходящий поток фиксируется изменением соотношения  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ .

Среди катионов в составе озерной воды преобладает  $\text{Na}^+$  (до 350 мг/л), затем следует  $\text{Ca}^{2+} = 107\text{--}165$  мг/л. В практически равных количествах определены  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (40–50 мг/л), концентрации  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$  не превышают 25 мг/л. Минимальные концентрации всех макрокатионов вдоль береговой линии озера определены не в зоне смешения с пресными водотоками, а в условно изолированной бухте, где сосредоточено максимальное количество подводных парогазовых выходов (см. табл. 1, т. О-9).

По соотношению катионов (рис. 6) состав озера как вдоль берега, так и в центральной части озера постоянен. На обеих диаграммах точки компактно группируются вблизи угла  $\text{Na + K}$  и вдали от составов вмещающих пород. Основны-

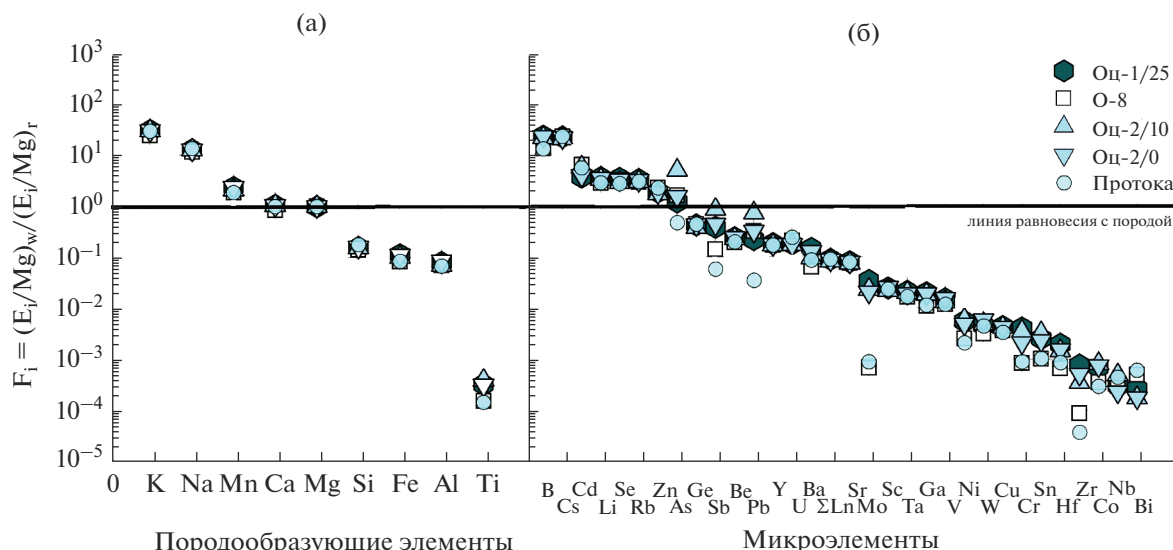


Рис. 7. Коэффициенты обогащения элементов между вмещающей породой и раствором для породообразующих (а) и редких (б) элементов оз. Кипящее.

ми породами, слагающими кальдеру, являются лавы и туфы андезитового состава [Горшков, 1967]. Для построения графика была использована выборка данных по составу андезитов из работ [Федорченко и др., 1989; Мартынов и др., 2010]. От береговых термопроявлений вода озера отличается более низкими содержаниями кальция (при равновесных концентрациях магния), а в случае кислых сульфатных котлов, и алюминия с железом.

**Микроэлементный состав.** В табл. 3 представлена выборка данных по широкому набору микроэлементов в воде озера и береговых термопроявлениях. Поведение макро- и микроэлементов в водах различных типов хорошо отражают диаграммы, приведенные на рис 7. Коэффициенты распределения элементов между вмещающей породой и водой  $F_i$  определяются как отношение нормированных концентраций элемента в воде к его содержанию в породе. В качестве нормирующего элемента нами взят магний из-за его консервативного поведения в кислых флюидах. Ввиду отсутствия полных данных по микрокомпонентному составу вулкана Головнина, в качестве вмещающей породы взяты концентрации для среднего островодужного андезита из справочника [Войткевич и др., 1990]. Графически отображенное распределение коэффициентов указывает на то, что формирование химического состава озерной воды обусловлено не только растворением вмещающих пород, которое показано нами, например, для кратерного озера вулкана Малый Семейчик (Камчатка) [Калачева и др., 2022]. Наблюдается существенное обогащение ультракислых вод по отношению к вмещающим породам

щелочными металлами (K, Na) и Mn. Содержание кальция остается на уровне породных соотношений, а концентрации Al, Fe и Si ниже за счет выпадения их в осадок в составе минеральных фаз. Как неоднократно отмечалось [Набоко, 1958; Сидоров, 1966; Зотов, 1967 и др.], из воды озера происходит интенсивное осаждение алуни-та и пирита. Также наблюдается обычное для ультракислых вод значительное обеднение титаном, что связано с низкой подвижностью соединений этого элемента. Точки на графике породообразующих элементов для проб, отобранных в разных частях озера, как по площади, так и по глубине, занимают одинаковые позиции, что дополнительно подтверждает принадлежность катионного состава воды озера единому глубинному раствору.

Сортировка коэффициентов обогащения микроэлементов в воде по отношению к породе произведена по пробе Оц-1/25, полученной из наиболее глубокой части центральной воронки озера. Из графика на рис. 7б следует, что подобно породообразующим элементам, распределение значений по микроэлементам для всех представленных образцов практически одинаковое. Коэффициенты обогащения для вод демонстрируют монотонное уменьшение в пределах 5 порядков. Для озера в целом характерно обогащение бором и, наряду с натрием и калием, редкими щелочными элементами (Li, Rb, Cs). Небольшое обогащение относительно породы также отмечается для Zn, Se, Cd и As. Подвижные халькофильные элементы, а также бор, могут поступать в раствор из внешних источников, таких как измененные породы, обогащенные сульфидами и глинистыми



Таблица 3. Микроэлементный состав термальных вод (мкг/л)

| ppb | О–8     | Оц–1/25 | Оц–2/0 | Оц–2/10 | Пр2020  | И–3     | К–4    | К–7    |
|-----|---------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|
| Li  | 167.5   | 181.7   | 178.7  | 170.6   | 138.3   | 24.03   | 87.46  | 28.88  |
| Be  | 0.880   | 0.920   | 0.926  | 0.891   | 0.738   | 0.006   | 0.093  | 0.132  |
| P   | ≤62     | 10.56   | 15.54  | 13.82   | ≤59     | 87.27   | 57.36  | 49.30  |
| Sc  | 17.61   | 15.27   | 15.75  | 13.70   | 13.94   | 0.548   | 8.30   | 9.48   |
| Ti  | 1.28    | 2.32    | 2.27   | 2.84    | 1.01    | 0.578   | 18.03  | 3.28   |
| V   | 56.30   | 60.53   | 62.12  | 53.88   | 46.06   | 0.371   | 35.56  | 30.82  |
| Cr  | ≤1      | 4.09    | 2.11   | 3.60    | ≤0.87   | 0.227   | 1.65   | 0.743  |
| Mn  | 4777    | 5130    | 5217   | 4626    | 3919    | 1069    | 733    | 519    |
| Co  | 0.206   | 0.346   | 0.367  | 0.409   | 0.142   | 0.216   | 8.77   | 1.55   |
| Ni  | ≤0.99   | 1.82    | 1.60   | 2.01    | ≤0.67   | 1.17    | 3.06   | 1.21   |
| Cu  | 2.69    | 2.76    | 2.66   | 2.70    | 2.04    | 0.827   | 9.44   | 4.27   |
| Zn  | 3948    | 2775    | 2681   | 2601    | 3222    | 2.66    | 271    | 173    |
| Ga  | 2.77    | 4.29    | 4.16   | 4.03    | 2.37    | 0.124   | 1.42   | 0.630  |
| Ge  | 11.72   | 9.74    | 9.93   | 8.82    | 9.65    | 3.76    | 10.10  | 2.84   |
| As  | 127     | 11.78   | 102    | 334     | 30.48   | 16.41   | 828    | 429    |
| Se  | 2.79    | 2.64    | 2.49   | 2.18    | ≤2      | ≤0.024  | 3.04   | 0.961  |
| Rb  | 100.6   | 93.98   | 91.76  | 87.70   | 84.01   | 22.85   | 29.89  | 16.74  |
| Sr  | 280     | 258     | 252    | 241     | 243     | 350     | 324    | 130    |
| Y   | 57.45   | 51.75   | 50.37  | 48.48   | 47.08   | 0.102   | 9.04   | 10.58  |
| Zr  | 0.059   | 0.439   | 0.294  | 0.204   | 0.021   | 0.135   | 0.817  | 0.473  |
| Nb  | ≤0.0014 | 0.0012  | 0.0009 | 0.0020  | ≤0.0017 | 0.0016  | 0.0026 | 0.0008 |
| Mo  | ≤0.011  | 0.481   | 0.285  | 0.324   | ≤0.012  | 0.015   | 0.490  | 0.137  |
| Ag  | 0.015   | 0.022   | 0.011  | 0.0213  | ≤0.011  | ≤0.002  | 0.0113 | 0.0066 |
| Cd  | 21.70   | 10.60   | 11.44  | 16.61   | 15.54   | ≤0.0049 | 4.94   | 1.33   |
| Sn  | ≤0.024  | 0.051   | 0.047  | 0.067   | ≤0.02   | 0.057   | 0.253  | 0.039  |
| Sb  | 0.270   | 0.614   | 0.706  | 1.38    | 0.090   | 0.264   | 6.56   | 2.11   |
| Te  | ≤0.084  | ≤0.0073 | 0.0139 | 0.0162  | ≤0.092  | ≤0.012  | 0.2986 | 0.1044 |
| Cs  | 24.17   | 20.29   | 19.68  | 18.73   | 20.06   | 3.63    | 9.88   | 7.84   |
| Ba  | 108     | 210     | 183    | 140     | 120     | 82.41   | 23.23  | 37.92  |
| La  | 0.570   | 0.522   | 0.514  | 0.471   | 0.474   | 0.011   | 1.276  | 0.882  |
| Ce  | 2.323   | 2.033   | 2.008  | 1.882   | 1.912   | 0.089   | 3.775  | 2.744  |
| Pr  | 0.555   | 0.474   | 0.456  | 0.444   | 0.455   | 0.003   | 0.620  | 0.449  |
| Nd  | 4.246   | 3.569   | 3.513  | 3.356   | 3.564   | 0.018   | 3.349  | 2.470  |
| Sm  | 3.246   | 2.868   | 2.813  | 2.677   | 2.790   | 0.007   | 1.105  | 0.931  |
| Eu  | 1.156   | 1.009   | 0.986  | 0.950   | 0.971   | 0.011   | 0.320  | 0.314  |
| Gd  | 6.964   | 5.755   | 5.579  | 5.338   | 5.813   | 0.010   | 1.358  | 1.299  |
| Tb  | 1.419   | 1.297   | 1.250  | 1.199   | 1.208   | 0.001   | 0.252  | 0.259  |
| Dy  | 10.102  | 8.955   | 8.707  | 8.370   | 8.528   | 0.010   | 1.638  | 1.780  |
| Ho  | 2.120   | 1.905   | 1.831  | 1.762   | 1.794   | 0.002   | 0.353  | 0.397  |
| Er  | 6.224   | 5.504   | 5.308  | 5.074   | 5.180   | 0.007   | 1.060  | 1.236  |
| Tm  | 0.861   | 0.763   | 0.739  | 0.704   | 0.722   | 0.001   | 0.156  | 0.186  |
| Yb  | 5.329   | 4.688   | 4.486  | 4.329   | 4.610   | 0.006   | 1.038  | 1.266  |

Таблица 3. Окончание

| ppb | O–8     | Oц–1/25 | Oц–2/0 | Oц–2/10 | Пр2020  | И–3     | К–4     | К–7    |
|-----|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Lu  | 0.724   | 0.658   | 0.638  | 0.610   | 0.621   | 0.001   | 0.166   | 0.195  |
| Hf  | ≤0.014  | 0.035   | 0.028  | 0.026   | ≤0.015  | 0.0034  | 0.0185  | 0.0122 |
| Ta  | ≤0.0054 | 0.0059  | 0.0054 | 0.0057  | ≤0.0045 | ≤0.0005 | ≤0.0015 | 0.0015 |
| W   | ≤0.017  | 0.0211  | 0.0277 | 0.0231  | ≤0.02   | 0.2032  | 0.0695  | 0.0108 |
| Tl  | 5.08    | 3.81    | 4.08   | 4.90    | 5.39    | 0.023   | 3.17    | 0.426  |
| Pb  | 17.45   | 10.07   | 14.65  | 33.91   | 1.56    | 0.138   | 61.87   | 6.96   |
| Bi  | ≤0.0082 | 0.0038  | 0.0025 | 0.0025  | ≤0.0084 | 0.0016  | 0.0199  | 0.0075 |
| Th  | ≤0.022  | 0.0064  | 0.0107 | 0.0134  | ≤0.021  | 0.0073  | 0.1702  | 0.1323 |
| U   | 0.370   | 0.279   | 0.272  | 0.272   | 0.361   | 0.002   | 0.066   | 0.039  |

минералами. Нельзя исключать и вклад магматических паров, особенно в отношении бора. Для элементов с минимальными коэффициентами существует некоторая флуктуация в значениях коэффициентов обогащения, но в целом они близки. В эту группу попадают Nb, Zr, Hf, Co, Cr, Ni, Ta и др. Среди них Ni и Co могут теряться при совместном осаждении с сульфидами железа, остальные очень устойчивы в матрице породы и не переходят в воду даже при очень низком pH.

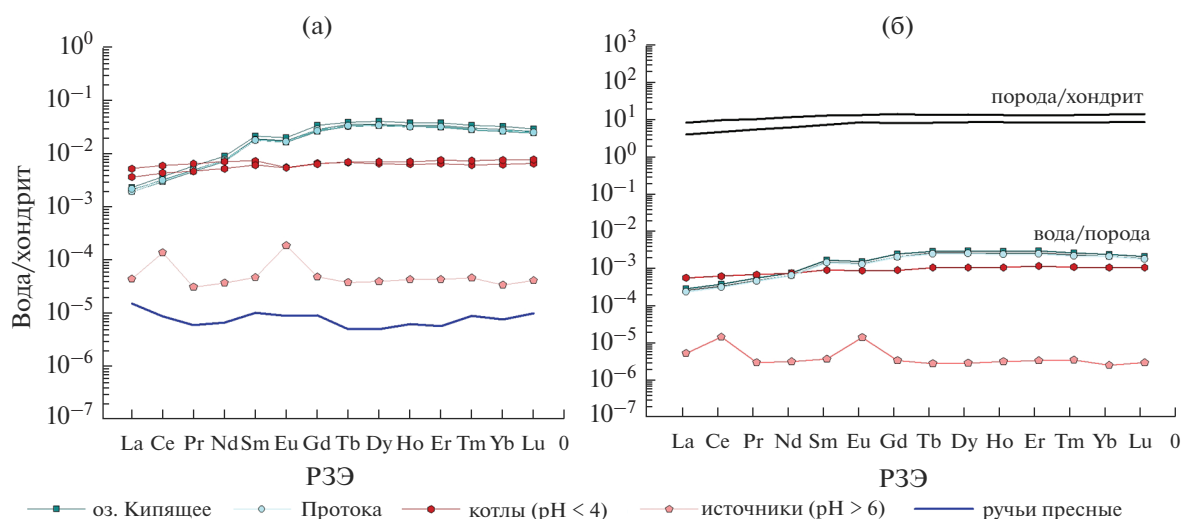
Как мы отмечали ранее [Kalacheva et al., 2017], такое распределение элементов нетипично для ультракислых сульфатно-хлоридных вулканических вод и может быть связано с дополнительным их смешением с термальными водами другого типа, вероятнее всего, с хлоридными натриевыми водами глубинного водоносного горизонта, расположенного под кальдерой вулкана и разгружающегося в виде кипящих источников у подножия вулкана на Охотоморском побережье.

Поведение РЗЭ в водах оз. Кипящее в сравнении с данными по береговым котлам и источникам показано на рис. 8. Профили порода/хондрит для среднего состава андезитов о. Кунашир, по [Мартынов и др., 2010], практически плоские с небольшим монотонным обеднением легкими РЗЭ. Графики, нормализованные как по хондриту, так и по вмещающим породам для береговых термопроявлений, отличаются. Для бессточных котлов с  $\text{pH} < 4$  содержания лантаноидов на два порядка выше, чем в источниках с  $\text{pH} > 6$ . Для обеих групп характерны относительно плоские нормализованные профили, но в первом случае наблюдается небольшая отрицательная аномалия европия, а во втором – ярко выражены положительные аномалии Се и Eu. Концентрации лантаноидов в водах оз. Кипящее находятся на уровне содержаний в береговых котлах, но в нормированных профилях выявлено обеднение в отношении легких РЗЭ, почти плоские от Tb до Lu и с не-

большой отрицательной европиевой аномалией. Такое поведение можно объяснить частичной потерей легких РЗЭ в результате соосаждения с алунит-ярозитовой ассоциацией, как это было предложено для других кислых гидротермальных сред (например, в работе [Varekamp, 2015]). Профили лантаноидов в водах озера и Протоки идентичны, что указывает на отсутствие дополнительных геохимических барьеров и полный вынос элементов за пределы озера.

#### *К вопросу о формировании химического состава вод озера*

Еще в середине прошлого века В.В. Ивановым [1960] была предложена общая классификация термальных вод вулканических районов. Сульфатные воды сольфатарных полей вулкана Головнина отнесены им к фумарольным термам поверхностного формирования, а хлоридно-сульфатные воды оз. Кипящее – к фумарольным термам глубинного формирования. Воды первого типа [Иванов, 1960] образуются в самых поверхностных горизонтах за счет поглощения грунтовыми водами вулканических газов, уже “отфильтрованных” на глубине подземными водами. Формирование термальных вод второго типа происходит в более высокотемпературных условиях, в результате насыщения подземных вод магматическими газами. Обычно эти воды разгружаются на некотором удалении от зоны восходящего потока, характеризуются низкой газонасыщенностью, большими дебитами (до нескольких десятков литров в секунду) и температурами до 100°C. Эта схема формирования “вулканических” вод практически не потеряла своего значения [Taran, Kalacheva, 2020]. Однако в случае кратерного озера Кипящее существует некоторая специфика, которая позволяет сделать уточнения в определении формирования химического состава его вод.



**Рис. 8.** Нормированные профили РЗЭ в разных типах вод в районе оз. Кипящее по отношению к хондриту, по [McDonough, Sun, 1995] (а) и вмещающим породам, по [Мартынов и др., 2010] (б).

Восходящий поток термальных вод, сопровождающийся выделением свободных газов, указывает на наличие изолированного напорного водоносного горизонта с ограниченной областью разгрузки, что подтверждается резким отличием в составах вод озера и береговых термопроявлений. Наличие значительных концентраций хлорид- и сульфат-ионов указывает на поступление кислых вулканических газов, включая  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ , хорошо растворимых в воде. Скорее всего, источником этих флюидов служит остывающая близповерхностная интрузия (или комплекс интрузий), с внедрением которых в посткальдерный период связаны экструзивные купола внутри кальдеры. В таком случае подводящий канал, заполненный раздробленной породой, по которому происходили последние извержения вулкана Головинина и над которым сформировалась воронка взрыва, заполненная в настоящее время оз. Кипящее, может вмещать локальный термальный водоносный горизонт. В этом горизонте и происходит поглощение поднимающихся кислых вулканических газов. Подобные близповерхностные гидротермальные резервуары приурочены к ряду активных вулканов, характеризующихся наличием кратерных озер с ультракислой сульфатно-хлоридной водой, например, Малый Семейчик (Камчатка), Руапеху (Новая Зеландия), Копаяуэ (Аргентина), Кава Иджен (Индонезия) и др. Существование подобных озер определяет баланс сложного взаимодействия вулканических/гидротермальных газов окружающих горных пород и метеорных вод [Pasternack, Varekamp, 1997]. Такие локальные вулкано-гидротермальные системы представляют собой неустой-

чивые системы, склонные к быстрым изменениям температуры, кислотности и химического состава. Нагрев озерной воды регулируется балансом между тепловым потоком из глубины, испарением и поступлением холодной метеорной воды, стоком и испарением с поверхности [Pasternack, Varekamp, 1997]. Для Кипящего озера постоянство температуры и химического состава по глубине и отсутствие стратификации указывают на высокий конвективный поток и, как следствие, почти идеальное перемешивание вод озера. Изменение условий поступления теплового и водного потоков в озеро, связанное, например, с герметизацией трещин, в ходе вторичного минералообразования может снижать интенсивность конвекции в озере. В озере может образоваться стратификация с более теплыми концентрированными придонными водами, на которые влияет гидротермальный приток, и более прохладными, но более разбавленными поверхностными водами, подверженными воздействию низких атмосферных температур, как наблюдалось в 1974 г. [Зотов и др., 1988]. Падение проницаемости за счет заполнения трещин приводит к постепенному повышению давления в неглубокой вулкано-гидротермальной системе. Декомпрессия может происходить за счет фреатических взрывов, которые (по словам местных жителей), иногда происходят в центральной части озера. В настоящее время мы наблюдаем в воде максимальные концентрации ряда элементов, включая основные анионы (хлор, сульфат), по сравнению со всеми опубликованными данными и нашими исследованиями в 2015 и 2017 гг., что указывает на повышенную интенсивность гидротермального потока.

На наличие глубинного хлоридно-натриевого резервуара под кальдерой Головнина указывает разгрузка кипящих Na–Cl слабощелочных источников на Охотоморском побережье с внешней стороны кальдеры [Kalacheva et al., 2017]. В самой кальдере основная гидротермальная деятельность, не считая оз. Кипящее, проявляется в виде парогазовых струй (сульфатар) и нагретых паром сульфатных котлов. Состав газов (в основном,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ) отвечает составу типичных паровых струй паровой “шапки”, образованной в верхних частях высокотемпературной гидротермальной системы за счет кипения глубинного раствора. Такая стратификация характерна для многих гидротермальных систем, например, для Мутновской и Кошелевской на Камчатке [Таран, 1988; Калачева и др., 2016]. Таким образом, оз. Кипящее представляет собой проявление независимой вулканогидротермальной системы, типичной для активных вулканов с кратерными озерами. Это означает, что эта система является “конденсором” магматических газов, отделяющихся от неглубокого магматического очага под озером. Малоглубинный очаг, вероятно, является частью более глубокого, более древнего очага, над которым сформирован классический хлоридный натриевый резервуар. Локальные тектонические нарушения могут способствовать смещению хлоридно-натриевых вод глубинного геотермального резервуара и ультракислых “магматических” вод, что приводит к более высоким по отношению к породе содержаниям натрия и калия, особенностям в распределении концентраций микроэлементов (см. рис. 8) и относительно высоким pH ( $2 < \text{pH} < 2.5$ ) воды озера.

*Массовый и химический баланс оз. Кипящее.  
Гидротермальный вынос магматических Cl и S*

Водный баланс озера Кипящее регулируется осадками, поступлением в него горячих ( $M_{\text{терм}}$ ) и холодных вод ( $M_{\text{хол}} = M_{\text{осадки}} + M_{\text{приток}}$ ), испарением с поверхности озера ( $M_{\text{исп}}$ ), инфильтрацией (просачиванием) через дно озера ( $M_{\text{инф}}$ ) и стоком (дренажом) через Протоку ( $M_{\text{дрен}}$ ). Это может быть записано в виде уравнения:

$$M_{\text{терм}} + M_{\text{приток}} + M_{\text{осадки}} = M_{\text{исп}} + M_{\text{инф}} + M_{\text{дрен}}$$

Общий вклад метеорных вод в озеро (осадки + сток) можно оценить, если известна площадь водосбора. Озеро расположено в амфитеатре площадью  $\sim 8 \times 10^4 \text{ м}^2$ . Открытая часть этого амфитеатра частично наклонена в сторону озера. Детальные гидрологические работы, выполненные в межливневый период (сентябрь 2020 г.), показали, что

в озеро с южной стороны впадают 4 достаточно крупных ручья дебитами от 10 до 25 л/с, около десятка мелких ( $Q = 0.1\text{--}0.3 \text{ л/с}$ ) и с заболоченного участка вода поступает по всей поверхности, не формируя водотоков. Следовательно, постоянный приток холодных вод в озеро,  $M_{\text{приток}}$ , составляет 70–80 л/с. При среднегодовом количестве осадков 1250 мм<sup>2</sup> поступление осадков в озеро ( $M_{\text{осадки}}$ ) составляет  $5 \pm 2 \text{ кг/с}$ , считая, что во время дождей вся вода со склонов амфитеатра стекает в озеро. Ежесекундный сток из озера через Протоку,  $M_{\text{дрен}}$ , в этот период по результатам 8 измерений равен 120 л/с. Кроме стока через Протоку, вода из озера уходит за счет испарения и путем инфильтрации (просачивания) через дно озера. По оценкам для других кратерных озер [Taras et al., 2008], поток просачивания составляет  $(2 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ кг/м}^2/\text{с}$ , т.е. при площади поверхности озера  $4.6 \times 10^4 \text{ м}^2$  просачивание через дно ( $M_{\text{инф}}$ ) составит около 10 кг/с. Скорость испарения из озера можно оценить с помощью одного из предложенных уравнений [Hurst et al., 2015], включающих разность температур озера и воздуха, скорость ветра, влажность и давление водяного пара у поверхности озера. Для озера Кипящее скорость испарения (по метеоданным<sup>2</sup>) можно оценить в зависимости от используемого уравнения от 6 до 12 кг/с ( $M_{\text{исп}} = 9 \pm 3 \text{ кг/с}$ ), что близко к питанию озера за счет осадков.

Таким образом, суммируя все составляющие элементы баланса, получаем долю потока термальной воды, питающей озеро,  $M_{\text{терм}}$ , равную 64 кг/с. Ошибка, с которой оценена эта величина, может быть весьма большой, поскольку кроме достаточно точного определения дренажного стока Протокой, остальные составляющие баланса оценены с неустановленной неопределенностью. Кроме того, мы усреднили все сезонные показатели, не разделяя зимний и летний периоды. Пока можно сказать, что измеряемый сток из озера (расход Протоки) примерно наполовину обеспечивается горячими источниками, поднимающимися со дна озера.

Как показали наши исследования, Протока, через которую осуществляется сток из озера, определяет интегрированные параметры озера. Концентрации макрокатионов, содержащиеся в ее водах, и их соотношения, а также содержания микроэлементов повторяют данные по озеру (при условии единовременного опробования). Состав анионов в сентябре 2020 г. составил 980 мг/л Cl и

<sup>2</sup> Барабанов Л.Н. Гидротермы Курильской вулканической области / В двух книгах. Петропавловск-Камчатский: ИВ ДВНЦ АН СССР, 1976. 802 с.



541 мг/л  $\text{SO}_4$ , pH 2.19 при температуре 37.8°C, что значительно выше данных, полученных нами в 2015 г. [Kalacheva et al., 2017] (см. табл. 1). Измеренный расход воды в Протоке —  $120 \pm 10$  л/с (среднее значение из 8 промеров, выполненных утром и вечером в течение 4-х дней), что также выше данных 2015 г.

Зная концентрации анионов и общий дебит, мы можем оценить ежесуточный гидротермальный вынос глубинного хлора и серы через Протоку. В фоновых ручьях, питающих оз. Кипящее, концентрация хлор-иона составляет 8.9–9.2 мг/л. С учетом этих данных мы получаем ежесекундный общий вынос хлора за пределы оз. Кипящее 116 г/с, что практически в два раза выше наших предыдущих расчетов по данным 2015 г. (64 г). Ежесуточный сток составляет 10 т, а в воде озера постоянно находится более 32 тыс. т растворенного хлора.

Сера активно осаждается как в самородном виде, так и в минеральных комплексах. Часть ее остается на дне и по берегам озера в виде ила, часть выносится через Протоку в виде пены и взвеси, делая воду ручья мутной. Мы располагаем данными, которые могут позволить оценить только растворенный вынос сульфат-ионов. При среднем количестве его в воде озера в 541 мг/л мы получаем ежесекундный гидротермальный сток в 62 г. Таким образом, ежесуточно в растворенном виде с оз. Кипящее выносится 5.4 т  $\text{SO}_4$ , что также в два раза превышает полученные ранее нами данные.

Исключая аналитическую ошибку, так как все химические анализы макрокомпонентов выполнялись на одном приборе, в одной лаборатории, можно с уверенностью сказать, что гидротермальная деятельность вулкана Головнина с 2015 г. значительно усилилась.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам комплексного изучения, включая геохимическую съемку, батиметрию, аэрофото-съемку и гидрологические работы, выполненные в 2020–2021 гг. выявлено, что оз. Кипящее — типичное кратерное вулканического озера. Оно представляет собой поверхностное проявление близповерхностной локальной гидротермальной системы, содержащей ультракислый раствор хлоридно-сульфатного типа. Основным процессом формирования химического состава термальных вод, как и для других вулканических вод, является растворение кислых магматических газов в подземных водах с последующим взаимодействием с вмещающими породами. Дополнительно происхо-

дит смешение с нейтральными водами хлоридного натриевого состава, что выражается в обогащении хлором, натрием, калием. Ориентировочная доля потока термальной воды, питающей озеро, в общем массовом балансе составляет 64 кг/с.

На основании полученных данных по распределению интенсивности потока  $\text{CO}_2$  впервые оценен общий диффузионный вынос диоксида углерода с поверхности оз. Кипящее, который составляет 5.2 т/сут, а с учетом прибрежной зоны — более 5.4 т/сут.

Ежесуточный гидротермальный вынос растворенного хлора составляет 10 т, а  $\text{SO}_4$  — 5.4 т, что практически в два раза превышает полученные нами результаты по данным 2015 г. и указывает на усиление гидротермальной активности в кальдере вулкана Головнина. Дополнительно, на возросший гидротермальный поток указывают такие факторы как: выявление более высоких среднестатистических концентраций основных анионов (хлор и сульфат-ионы) в озерной воде; наблюдение вблизи берега мощного потока термальных вод, деятельность которого привела к формированию нового серного полуострова; определение нескольких локальных концентрических структур, которые также могут быть выходами термальных вод; с наиболее крупной структурой связан аномально высокий диффузионный поток  $\text{CO}_2$  и локальные изменения в химическом составе воды.

Озеро Кипящее требует пристального внимания и проведения постоянного геохимического мониторинга, который позволит оценить состояние вулкана Головнина, выявить возможные индикаторы будущей вулканической активности.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.Ю. Кузьмину за помощь при полевых работах, а также всем сотрудникам Курильского заповедника, особенно Елене Линник и Александру Яковлеву за всестороннюю помощь и поддержку во время работ на о. Кунашир.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20–17–00016.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Брайцева О.А., Мелекесцев И.В., Пономарева В.В. и др. Возраст действующих вулканов Курило-Камчатского региона // Вулканология и сейсмология. 1994. № 4/5. С. 5–32.

- Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Гора М.П. и др. Газо-гидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. 282 с.
- Власов Г.М. Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971. 360 с.
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
- Горшков Г.С. Вулканизм Курильской островной дуги. М.: Наука, 1967. 288 с.
- Зотов А.В. Современное образование алунита в кратерном озере Кипящее (вулкан Головнина, о. Кунашир) // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 3. С. 671–675.
- Зотов А.В., Сорокин В.И., Никитин И.Б. Некоторые особенности современной гидротермальной деятельности в кальдере вулкана Головнина (о-в Кунашир) // Современные гидротермы и минералообразование / Отв. ред. Ф.В. Чухров. М.: Наука, 1988. С. 54–69.
- Иванов В.В. О происхождении и классификации современных гидротерм // Геохимия. 1960. № 5. С. 443–449.
- Калачева Е.Г., Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нуржидов А.А. Геохимия парогидротерм Кошелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2016. № 3. С. 41–56.
- Калачева Е.Г., Мельников Д.В., Волошина Е.В., Карпов Г.А. Геохимия вод кратерного озера вулкана Малый Семячик // Вулканология и сейсмология. 2022. № 3. С. 28–42.
- Козлов Д.Н. Кратерные озера Курильских островов. Южно-Сахалинск: ГБУК “Сахалинский областной краеведческий музей” ИМГиГ ДВО РАН, 2015. 112 с.
- Мартынов Ю.А., Ханчук А.И., Кимура Дж.И. и др. Геохимия и петрогенезис четвертичных вулканитов Курильской островной дуги // Петрология. 2010. Т. 18. № 5. С. 1–25.
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 212 с.
- Набоко С.И. Об образовании озерной серы на вулкане Головнина // Бюлл. вулканол. станций. 1958. № 27. С. 43–50.
- Никитина И.Б. Состав и металлоносность гидротерм Курильской островной дуги // Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1988. 168 с.
- Сидоров С.С. Гидротермальная деятельность кальдеры Головнина (о-в Кунашир) // Бюлл. вулканол. станций. 1966. № 42. С. 22–29.
- Таран Ю.А. Геохимия геотермальных газов. М.: Наука, 1988. 168 с.
- Фазлуллин С.М., Батоян В.В. Донные осадки кратерного озера вулкана Головнина (их формирование и геохимия) // Вулканология и сейсмология. 1989. № 2. С. 44–55.
- Федорченко В.И., Абдурахманов А.И., Родионова Р.И. Вулканизм Курильской островной дуги: геология и петрогенез. М.: Наука, 1989. 239 с.
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M. et al. Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas // Appl. Geochem. 1998. V. 13. P. 543–552.
- Christenson B.W., Wood C.P. Evolution of a vent hosted hydrothermal system beneath Ruapehu Crater Lake, New Zealand // Bull. of Volcanol. 1993. V. 55. P. 545–565.
- Delmelle P., Bernard A. The remarkable Chemistry of sulfur in hyper-acid crater lakes: a scientific tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe / Eds D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck // Volcanic Lakes. Advances in Volcanology. Springer-Verlag, 2015. P. 239–260.
- Hurst T., Hashimoto T., Terada A. Crater Lake energy and mass balance / Eds D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck // Volcanic Lakes. Advances in Volcanology. Springer-Verlag, 2015. P. 307–322.
- Kalacheva E., Taran Y., Voloshina E., Inguaggiato S. Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2017. V. 346. P. 10–20.
- McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.
- Pasternack G., Varekamp J.C. Volcanic lake systematics. I. Physical constraints // Bull. of Volcanology. 1997. V. 58. P. 528–538.
- Rouwet D., Tassi F., Mora-Amador R. et al. Past, present and future of volcanic lake monitoring // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2014. V. 272. P. 78–97.
- 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 // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2008. V. 178. P. 224–236.
- Taran Y.A., Rouwet D. Energy-budget nad mass balance estimations of the thermal input to El Chichon crater lake, Mexico // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2008. V. 175. P. 472–481.
- Taran Y.A., Kalacheva E.G. Acid sulfate-chloride volcanic waters; Formation and potential for monitoring of volcanic activity // J. Volcanol. And Geotherm. Res. 2020. 107036. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.107036>
- Varekamp J.C. The chemical composition and evolution of volcanic lakes / Eds D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck // Volcanic Lakes. Advances in Volcanology. Springer-Verlag, 2015. P. 93–123.
- Varekamp J.C., Pasternack G.B., Rowe G.L. Volcanic lake systematics. II. Chemical constraints // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2000. V. 97. P. 161–179.
- Volcanic Lakes // Advances in Volcanology / Eds D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck. Springer-Verlag, 2015. 534 p.

## **Crater Lake Kipyashchee of Volcan Golovnin Caldera: Geochemistry of Water and Gases, Output of Magmatic Volatiles (Kunashir Island)**

**E. G. Kalacheva<sup>1, \*</sup>, Yu. A. Taran<sup>1</sup>, E. V. Voloshina<sup>1</sup>, K. V. Tarasov<sup>1</sup>,  
D. V. Melnikov<sup>1</sup>, T. A. Kotenko<sup>1</sup>, and D. M. Erdnieva<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, bulvar Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

*\*e-mail: keg@kscnet.ru*

Lake Kipyashchee (Boiling) with an area of ~4.6 ha and a maximum depth of 25 m fills the explosion funnel near one of the extrusive domes of the Golovnin volcano caldera. The water of the lake is ultra-acid (pH = 2.2–2.5) of the chloride-sulfate type with a mineralization of 2.0–2.2 g/l. The water temperature on the surface varies from 30 to 100°C, the average is 37°C. The flow of the lake is carried out through the Protoka in the lake Goryachee (Hot) is 120 l/s (August 2021). The hydrothermal output of magmatic Cl and S (as SO<sub>4</sub>) from Lake Kipyashchee is 10 t/day and 5.4 t/day, respectively. For the first time, the total diffusive removal of carbon dioxide from the surface of Lake Kipyashchee was estimated as 5.4 tons/day. Obtained from the results of field work in 2020–2021 geochemical data indicate an increase (compared to 2015) in hydrothermal activity in the Golovnin volcano caldera.

**Keywords:** Golovnin caldera, hydrothermal system, volcanic lakes, water geochemistry, magmatic volatiles