

**Гидрохимическая эволюция кратерного озера вулкана Малый Семячик (1965-2021 гг.)****Калачева Е.Г., Волошина Е.В.****Hydrochemical evolution of the crater lake of the Maly Semiachik volcano (1965-2021)****Kalacheva E.G., Voloshina E.V.***Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;**e-mail: keg@kscnet.ru*

На основании литературных и авторских данных по химическому составу и физическим характеристикам ультракислого кратерного оз. Зеленое, расположенного в кратере Троицкого активного вулкана Малый Семячик, показан его гидрохимический режим в период с 1965 по 2021 гг.

Особое место среди озер, связанных с постройками активных вулканов, занимают ультракислые озера с высокими концентрациями растворенных элементов. Наиболее известными среди них являются озера вулканов Кава Ижден на о. Ява (Индонезия), Поас (Коста-Рика), Руапеху (Новая Зеландия), Копауэ (Аргентина), Кусацу-Сиранэ (Япония). Они являются поверхностными проявлениями гидротермальных систем, приуроченных непосредственно к вулканическим постройкам и связанных с дегазацией магматических очагов, расположенных, как правило, на небольшой глубине [6, 7].

На Камчатке в настоящее время существует единственное «классическое» ультракислое озеро. Это оз. Зеленое, сформировавшееся после извержения 1945-1946 гг. в кратере Троицкого вулкана Малый Семячик [1] и существующее уже более 75 лет. Абсолютные отметки верхней кромки кратера составляют 1270-1400 м. Стенки обрывистые, практически вертикально возвышаются на 100-150 м над озером, заполняющим его дно (рис. 1).

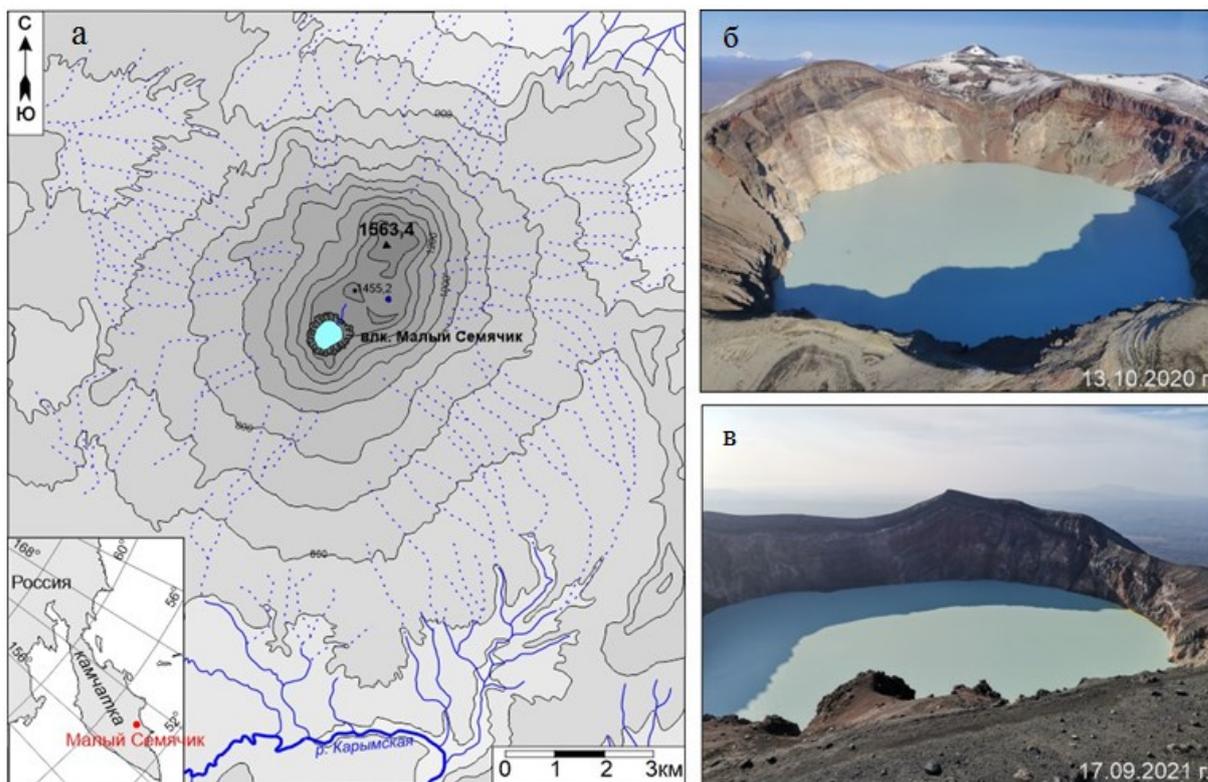


Рис. 1. Схема расположения вулкана Малый Семячик (а); состояние оз. Зеленое в 2020 (б) и 2021 гг. (в) (автор фотографий Калачева Е.Г.).

Как показали результаты батиметрической съемки озера, выполненной в 1993 г. [5], дно озера имеет форму конуса с неровными краями и максимальную глубину ~120 м. Самая глубокая часть озера представляет собой активную воронку, сквозь которую поднимается газонасыщенный поток термальных вод, фиксируемый в периоды активизации на поверхности «грифоном» (водным бугром с расходящимися потоками воды), выделяющимся на фоне остальной части более темным пятном, края которого окаймляет ярко-желтая самородная сера [2, 4]. Разгрузка озера происходит преимущественно за счет скрытого стока и частично за счет испарения с поверхности воды.

Ранее, на основании балансовых расчетов и изучения содержания хлор-ионов в различные годы, было выделено три основных этапа, связанных с изменением активности вулкана Малый Семячик [6]. Первый этап длился с начала наблюдений до середины 1980-х гг. и соответствовал максимальной активности вулкана, сопровождавшейся разгрузкой гидротермального газонасыщенного флюида через активную воронку. Второй этап, с середины 1980-х до середины 2000-х гг., был периодом относительного покоя, т.е. минимального гидротермального вклада в озеро. В это время происходило постепенное разбавление озерной воды за счет метеорных осадков и поверхностного стока. Третий период, начавшийся во второй половине 2000-х гг. и продолжающийся в настоящее время, связан с новым этапом активности вулкана и с увеличением притока гидротермального флюида в озеро.

В настоящей работе на основании авторских и опубликованных [3-5] данных рассматриваются изменения ионно-солевого состава озера во времени и условия формирования химического состава воды озера с учетом метеорного/магматического вкладов и взаимодействия вода/порода. Для выполнения исследований использованы традиционные методы, представленные в [6].

**Температура воды.** Анализ существующих данных свидетельствует о том, что в начальный период наблюдения озеро было теплым. Максимальные значения температуры ( $>40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) отмечались в 1969-1971 гг. [4]. Начиная с 1973 г., зафиксировано снижение температуры, приведшее к тому, что зимой 1992 г. озеро впервые за всю историю изучения замерзло [2]. Как показали дальнейшие эпизодические измерения [3], подобный температурный режим продолжался более 10 лет. Летом верхний слой прогревался до  $7\text{-}8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , весной, после схода ледового покрова, его температура составляла  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Опубликованных данных о физических наблюдениях и прямых опробованиях озера с 2004 по 2018 гг. нет, но анализ спутниковых снимков, сделанный Д.В. Мельниковым, показал, что с 2008 по 2015 гг. и на смене 2020-2021 гг. поверхность озера в холодный период года не покрывалась сплошным льдом.

**Химический состав.** В результате гидрохимического опробования озера, впервые выполненного в августе 1965 г. (по данным [4]), было выявлено, что вода ультракислая ( $\text{pH}=0.7$ ), минерализованная ( $32\text{ г/л}$ ), сульфатно-хлоридного состава. Основными катионами выступали  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , при этом концентрации каждого из них превышали  $1\text{ г/л}$ . Дальнейшие колебания содержаний основных компонентов (рис. 2) определялись состоянием вулкана, для которого периоды активизации сменялись долговременными периодами покоя. Максимальная минерализация воды  $44.8\text{ г/л}$ , определяемая, преимущественно, суммой анионов, была отмечена в 1970 г. Концентрация хлор-иона достигала в то время около  $11\text{ г/л}$ . Минимальное количество растворенных компонентов ( $<10\text{ г/л}$ , по данным [3]) наблюдалось в период с 1995 г. по 2003 г. В 2003 г. концентрация  $\text{Cl}^-$  составляла только  $1.6\text{ г/л}$ . Во второй половине 2000-х гг. начался новый этап активизации вулкана. Помимо увеличения объема воды, косвенным проявлением изменившихся условий стала резкая смена цвета озера на свинцово-серый в 2008 г., что, вероятно, было связано с повышением содержания сероводорода в поступающем флюиде и формированием в воде коллоидных сульфидных соединений, характерных для гидротермальных озер и придающих соответствующий цвет воде. Сравнительный анализ авторских данных последних лет

(2018-2021 гг.) и результатов, полученных в начале 2000-х гг., показал повышение концентраций отдельных макрокомпонентов и минерализации, на фоне уменьшения pH. Практически в 3 раза, по сравнению с 2002-2003 гг., увеличились содержания  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тенденция к увеличению сульфат-ионов, алюминия и железа сохраняется и в настоящее время (рис. 2).

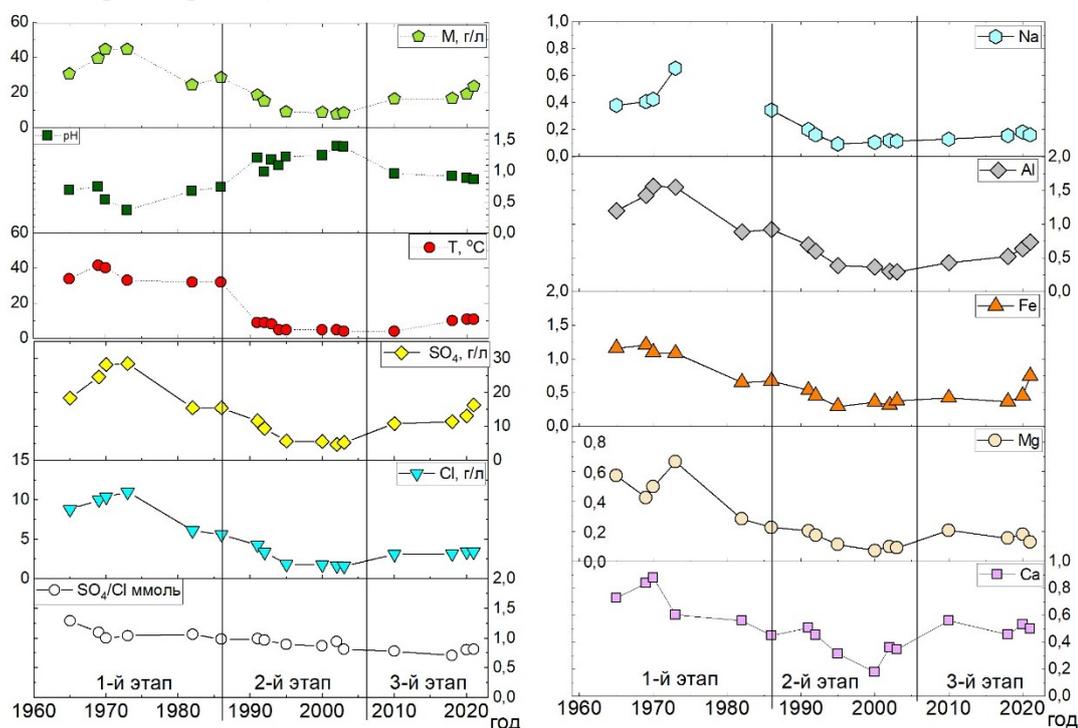


Рис. 2. Изменения концентраций макрокомпонентов в воде оз. Зеленое с 1965 г. по 2021 г.

Как показано во многих работах, соотношение главных анионов S/Cl в воде кратерного озера зависит от исходного состава поступающего вулканического газа ( $(\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2)/\text{HCl}$ ) и особенностей рекомбинации  $\text{SO}_2$  в растворе. Мольное отношение  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  в ультракислых кратерных озерах варьирует достаточно сильно, но в среднем близко к единице. Для озера в кратере Троицкого также характерны близкие к единице значения  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  в течение всего периода наблюдений (рис. 2). Следовательно, состав эманаций вулкана Малый Семячик, вероятно, достаточно стабилен во времени, изменяется только интенсивность их поступления. Однако, в среднем, за 60 лет наблюдений за озером намечается тренд уменьшения  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ , что может указывать на некоторое увеличение гидротермального вклада в формирование химического состава его вод.

Распределение точек на диаграмме соотношений концентрации основных породообразующих элементов (Mg, Na, K, Ca, Fe, Al, Mn) в воде относительно средних их содержаний во вмещающих породах (рис. 3а) и рассчитанные коэффициенты переноса элементов (ETR) (рис. 3б) указывают на практически конгруэнтное (т.е. полное, изохимическое) растворение последних. В исследуемых водах ETR для большинства катионов имеет значения, близкие к единице. Наблюдаемый небольшой разброс, возможно, вызван различиями в скорости выщелачивания или образования вторичных фаз. В период максимальной активности вулкана (1969-1970 гг.) концентрации основных катионов максимальны и соответствуют растворению 30-40 г породы в литре воды (рис. 3а). В период отсутствия магматического питания и разбавления озера метеорной водой (1995 г., 2002 г.) распределение точек соответствует растворению в одном литре воды только 7-8 г породы. Точки опробования 2018 г. и 2020 г. ложатся вблизи линии 10 г/л, что также указывает на наступление новой стадии активности вулкана.

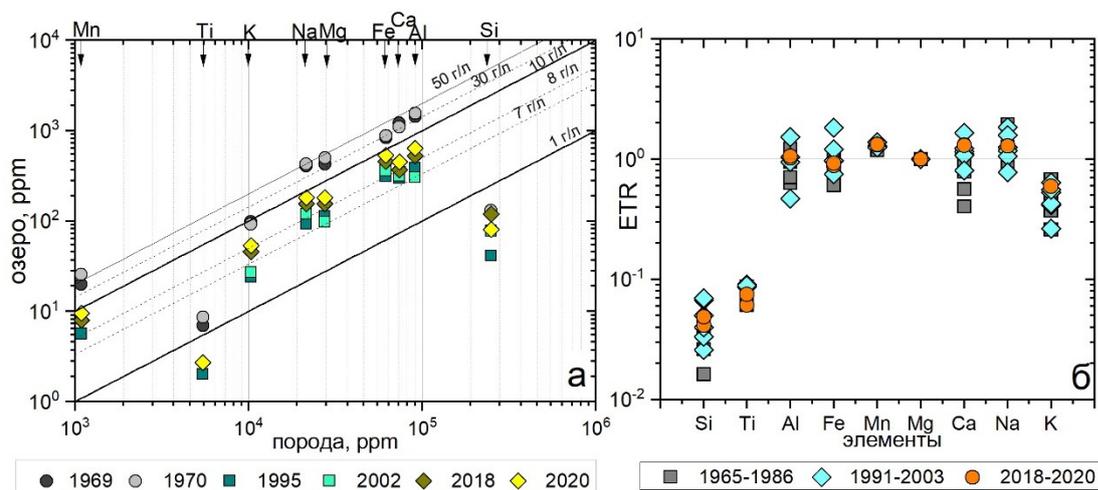


Рис. 3. Диаграмма соотношений породообразующих элементов в координатах «концентрация в воде – концентрация в породе» в единицах ppm=мг/л=мг/кг. Показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде – от 1 до 50 г/л (а). Коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) в озерной воде (б).

Наблюдаемое для всех представленных данных обеднение вод, по сравнению с вмещающей породой, в отношении Ti и Si типично для кратерных озер активных вулканов. Как показано в работе [7], это может быть связано, в первую очередь, с низкой растворимостью соединений титана в кислых водах и осаждением кремнистых соединений (аморфный кремнезем, кристобалит и т.д.) при охлаждении воды.

Проведенное исследование показало, что химический состав озерной воды находится в прямой зависимости от состояния вулкана Малый Семячик и периодов его активизации. Вулкан и его кратерное озеро требуют пристального дальнейшего внимания и дополнительного комплексного изучения, включая регулярный гидрохимический мониторинг. Резкие изменения в геохимии воды могут служить предвестниками готовящегося извержения, а значительные колебания объемов воды – вызвать обрушение внешней стенки кратера.

Авторы искренне признательны Д.В. Мельникову за помощь при отборе водных проб и предоставление результатов анализа спутниковых снимков. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-17-00016.

### Список литературы

1. Влодавец В.И., Морозов А.И., Троицкий В.Д. Вулкан Малый Семячик // Бюллетень вулканологических станций. 1948. № 15. С. 17-27.
2. Гавриленко Г.М., Двигало В.Н., Фазлуллин С.М., Иванов В.В. Современное состояние вулкана Малый Семячик (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1993. № 2. С. 3-7.
3. Гавриленко Г.М., Ушаков С.В., Маневич А.С., Сергеева С.В. О возможном усилении активности в кратерном озере Троицкого (вулкан Малый Семячик, Камчатка) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего востока. Владивосток: Дальнаука, 2003. С. 127-132.
4. Гориков А.П., Гребзды Э.И., Самойленко Б.И., Слезин Ю.Б. К расчету баланса тепла и массы кратерного озера вулкана Малый Семячик // Бюллетень вулканологических станций. 1975. № 51. С. 50-59.
5. Takano B., Matsuo M., Suzuki K. et al. Bathymetry and chemical investigation of crater lake at Maly Semiachik Volcano, Kamchatka // Water-rock interection-9. 1995. P. 47-49.
6. Taran Y., Kalacheva E., Dvigalo V. et al. Evolution of the crater lake of Maly Semyachik volcano, Kamchatka (1965–2020) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2021. V. 418. Art. 107351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2021.107351>
7. Varekamp J.C. The chemical composition and evolution of volcanic lakes // Volcanic Lakes. Advances in Volcanology. Springer-Verlag, 2015. P. 93-123. DOI: 10.1007/978-3-642-36833-2\_4