

УДК 551.21/23

ГЕОХИМИЯ ВОД КРАТЕРНОГО ОЗЕРА ВУЛКАНА МАЛЫЙ СЕМЯЧИК

© 2022 г. Е. Г. Калачева^а, *, Д. В. Мельников^а, Е. В. Волошина^а, Г. А. Карпов^а

^аИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: keg@kscnet.ru

Поступила в редакцию 06.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

На основании данных полевых исследований разных лет рассмотрен макро- и микрокомпонентный состав вод оз. Зеленое в кратере Троицкого активного вулкана Малый Семячик. Показано, что озеро содержит ультракислую ($\text{pH} < 1$) воду сульфатно-хлоридного состава с минерализацией от 8 до 42 г/л в зависимости от состояния вулкана. Анионный состав озера формируется за счет поступления и последующего растворения кислых вулканических газов в водоносном горизонте, располагающемся непосредственно под озером. Катионный состав воды обусловлен практически конгруэнтным растворением вмещающих пород. После длительного периода покоя, в 2008 г. начался новый этап гидротермальной активизации вулкана, продолжающийся в настоящее время. На фоне постоянно повышающегося объема наблюдается рост концентраций основных макрокомпонентов (SO_4 , Cl, Al, Fe) и минерализации воды в целом.

Ключевые слова: кратерное озеро, вулкан, химический состав, изотопный состав, микроэлементы

DOI: 10.31857/S0203030622030026

ВВЕДЕНИЕ

Озера, приуроченные к постройкам действующих вулканов, находятся в кратерах, сформированных гидротермальными, фреатомагматическими или магматическими извержениями, или в кальдерах, образованных взрывными или провальными процессами. Особое место среди них занимают кратерные 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). Эти озера являются поверхностными проявлениями гидротермальных систем, располагающихся непосредственно в постройке активного вулкана. Существование подобных систем непосредственно или косвенно связано с дегазацией магматического очага, расположенного, как правило, на небольшой глубине [Christenson, Wood, 1993; Pasterneck, Varekamp, 1997; Taran, Kalacheva, 2020 и др.].

На Камчатке ультракислые озера известны на двух вулканах: Горелый, расположенный в 70 км к юго-западу от г. Петропавловск-Камчатский, и Малый Семячик, находящийся в 120 км к северо-востоку от города. Озеро в среднем кратере вулкана Горелый, существовавшее несколько десятилетий, исчезло после извержения 2010 г., в настоящее время в кратере осталось только высокотем-

пературное фумарольное поле [Чаплыгин и др., 2015]. Озеро в кратере вулкана Малый Семячик образовалось более 70 лет назад и достаточно детально изучалось во второй половине XX века. Первое его описание относится к августу 1946 г. [Влодавец и др., 1948], а первое гидрохимическое опробование выполнено в 1965 г. [Иванов, 1974]. В начале 1970-х гг. была проведена первая батиметрическая съемка и рассчитан тепловой и водный баланс озера [Слезин и др., 1971; Горшков и др., 1975]. Результаты последующих режимных гидрохимических наблюдений отражены в работах [Гавриленко и др., 1993, 2003]. Гидрологическая модель озера предложена в работе [Гавриленко, 2000], динамика его уровня с 1946 по 2012 гг., изученная геодезическими методами, прослежена в работе [Свирид и др., 2013]. Данные геохимической и батиметрической съемки, полученные в ходе работ международной группы исследователей в 1992 и 1995 гг., опубликованы в работах [Takano, Fazlulin, 1994; Takano et al., 1995, 2000 и др.]. Химический (хлор-ион) и массовый баланс озера за весь период наблюдения рассмотрены в работе [Taran et al., 2021].

В настоящей работе обобщены имеющиеся данные по геохимии вод оз. Зеленое и рассматриваются изменения ионно-солевого состава озера во времени. Кроме того, приведены новые данные по изотопному составу воды озера (δD и $\delta^{18}\text{O}$), содержанию микроэлементов, включая

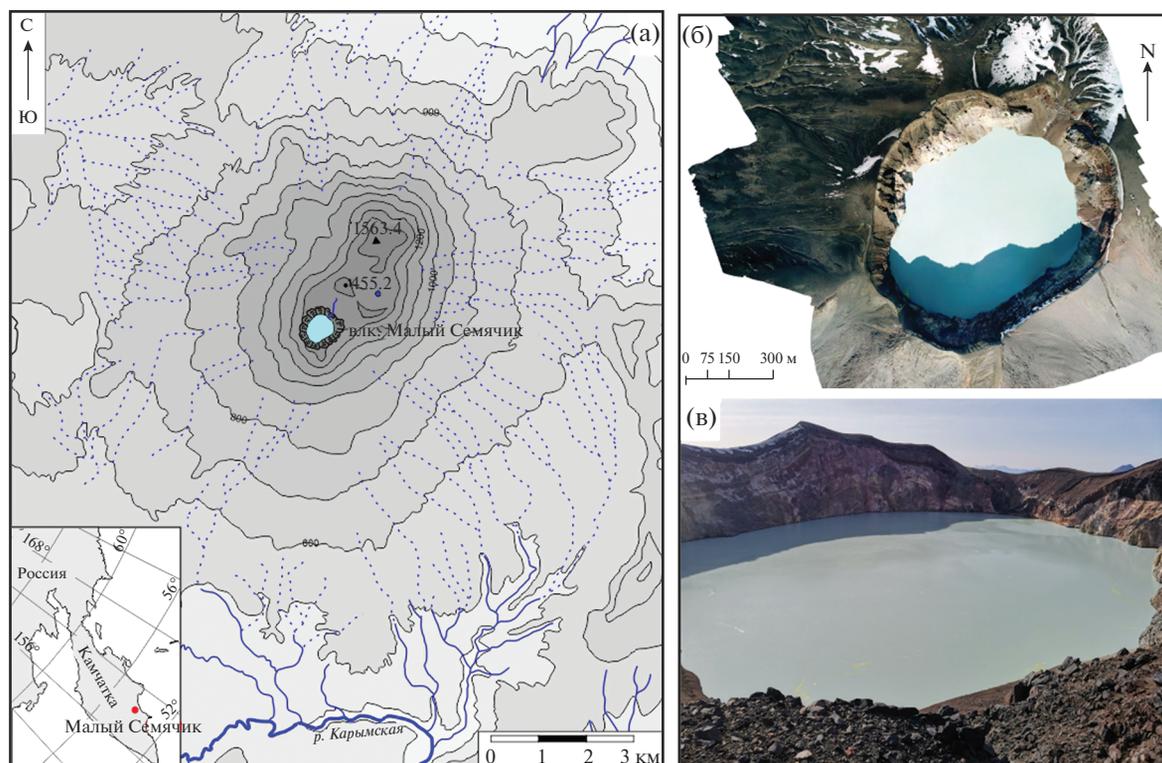


Рис. 1. Топографическая карта-схема вулкана Малый Семячик (а), ортофотоплан вершины конуса Краино-Семячик (б) и фотография озера в кратере Троицкого (в) по состоянию на 13.10.2020 г.

редкоземельные элементы (РЗЭ), а также рассмотрены условия формирования воды озера с учетом метеорного и магматического вкладов, а также взаимодействия вода–порода.

ВУЛКАН МАЛЫЙ СЕМЯЧИК

Вулкан Малый Семячик (рис. 1), входящий в Карымский вулканический центр Восточного вулканического пояса, расположен в северной части ранее образованной кальдеры обрушения диаметром 7 км [Селянгин, 1977]. Это вулканический массив протяженностью ~3 км (см. рис. 1а), вытянутый вдоль зоны разрывов северо-восточного простирания и состоящий из трех слившихся разновозрастных построек, последовательное формирование которых связано с миграцией центров извержений с северо-востока на юго-запад к центру кальдеры [Брайцева и др., 1980]. Первые две постройки (Палео- и Мезо-Семячик) сложены преимущественно базальтами, третья (Краино-Семячик) состоит из андезито-базальтов [Селянгин, 1977]. У подножия вулкана имеется несколько шлаковых конусов, связанных с побочными прорывами. По результатам геофизических исследований под постройкой вулкана был выделен частично закристаллизованный периферический магматический очаг [Горшков, 1973].

Центр тяжести этого очага определен на глубине 1.5 км ниже уровня моря, верхняя кромка находится на абсолютной отметке около 0 м. Подводящие к кратерам каналы (некки) имеют поперечные размеры 300–700 м. Вершина Палео-Семячика (1563.4 м) является максимальной отметкой хребта.

Краино-Семячик — единственный действующий конус — образовался примерно 8100 лет назад. В его развитии выделены два крупных этапа вулканизма [Селянгин, Брайцева, 1991]. Первый, отвечающий времени построения конуса до высоты близкой к современному (~3500 лет), характеризовался высокой эксплозивной активностью с быстрым накоплением пирокластического материала и излияниями лавовых потоков. Второй этап характеризовался чередой мощных эксплозивных извержений, разрушающих вершину, с излияниями лав, восстанавливающих ее до предельной высоты. Последнее крупное извержение Краино-Семячика произошло ~400 лет назад и носило эксплозивной характер. В результате взрыва образовался кратер, названный впоследствии [Влодавец и др., 1948] кратером Троицкого (см. рис. 1б). Исторические извержения приурочены к этому кратеру и происходили в 1851, 1852, 1945–1946 гг. и, возможно, в 1952 г. [Влодавец, Пийп, 1957]. Судя по повсеместной гидротермальной проработке

стенок кратера, в межэруптивные периоды в нем была проявлена фумарольная деятельность.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЗЕРА

Озеро в кратере Троицкого сформировалось после извержения 1945–1946 гг. [Влодавец и др., 1948]. Абсолютные отметки верхней кромки кратера составляют 1270–1400 м. Стенки обрывистые, практически вертикально возвышаются на 100–150 м над озером, заполняющим его дно (см. рис. 1б, в). Спуск к озеру возможен только в короткий период времени (июль–сентябрь) вдоль крутопадающего русла небольшого ручья. Это единственный водоток, за счет которого осуществляется видимый поверхностный сток в озеро. Большая часть русла ручья перекрыта многолетним снежником. Как показали результаты батиметрических съемок озера, выполненных в 1970, 1986 и 1993 гг. [Горшков и др., 1975; Гавриленко и др., 1993; Takano et al., 1995], дно озера имеет форму конуса с неровными краями и максимальную глубину от 120 до 140 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 [Двигало и др., 1988]. Разгрузка озера происходит преимущественно за счет скрытого стока и частично за счет испарения с поверхности воды.

Гидрологический и гидрохимический режим озера зависит от состояния вулкана. В работе [Taran et al., 2021] выделено три основных этапа, связанных с изменением активности Малого Семячика, во время которых наблюдались колебания объема и уровня озера, изменения температуры и химического состава воды. 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 примерно 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 – наблюдения в настоящем времени, связан с новым этапом активности вулкана и с увеличением притока гидротермального флюида в озеро. В целом выявлено, что по сравнению с 1971 г., уровень водного зеркала поднялся на 43 м и по состоянию на октябрь 2020 г. абсолютная высота береговой линии была на отметке 1195.2 м. Объем водных масс за этот период увеличился более чем

в 2 раза и составил 0.0207 м^3 , площадь его водного зеркала за последние 50 лет увеличилась на 71970 м^2 и стала 304825 м^2 .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полевые исследования были проведены авторами в 1991, 2018 и 2020 гг. В октябре 2020 г. для опробования озера впервые была использована методика, использованная ранее на других труднодоступных вулканических озерах [Terada et al., 2018]. Забор водных проб из центральной части озера проводился с помощью квадрокоптера DJI PHANTOM 4 PRO, к которому на тонком шнуре был прикреплен пробоотборник объемом 150 мл. Также с помощью данного квадрокоптера была проведена плановая фотосъемка поверхности озера для составления ортофотоплана и определения геометрических параметров озера.

Определение концентраций основных катионов и анионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) в водных пробах выполнялось авторами в Лаборатории постмагматических процессов ИВиС ДВО РАН на ионном хроматографе Metrohm 883. Содержание SiO_2 определялось колориметрическим методом.

Определение микроэлементов методом ICP-MS (Agilent 7500 CE) выполнялось в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН, Владивосток. В этом же центре, в Лаборатории стабильных изотопов, выполнен изотопный анализ кислорода и водорода воды ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) на масс-спектрометре MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany). Результаты анализов δD и $\delta^{18}\text{O}$ приведены относительно международного стандарта VSMOW. Воспроизводимость результатов при анализе данной серии образцов контролировали повторными измерениями лабораторного стандарта. Погрешность составила в среднем $\pm 0.1\%$ и $\pm 0.8\%$ для $\delta^{18}\text{O}$ и δD соответственно.

Геохимическое моделирование и графическое отображение данных проводилось с помощью программного пакета PHREEQC [Parkhurst, Appelo, 1999] с использованием термодинамической базы данных WATEQ4F [Ball, Nordstrom, 1991]. По результатам химических анализов, показанных в табл. 1, были рассчитаны индексы насыщения водных проб по отношению к различным вторичным минералам, характерным для низкотемпературного кислотного выщелачивания как при температуре отбора, так и в диапазоне температур до 300°C . Для графического отображения геохимических данных и интерпретации результатов использованы программные пакеты AquaChem 9 и OriginPro 2021.

Изучение изменения цветовой гаммы озера в период с 1999 по 2020 гг. проводилось на основании анализа спутниковых снимков Landsat (NASA, USGS), по методике, подробно изложенной в работах [Murphy et al., 2018; Caudron et al., 2018]. Цвет озера определялся как характер отражательной способности по двум цветовым моделям: 1) RGB (*red, green, blue*), описывающей способ кодирования цвета по трем спектральным каналам — красный, зеленый и синий; 2) HSV (*Hue, Saturation, Value*), которая является нелинейным преобразованием модели RGB. Эта модель более четко связывает цвет объекта с его физическими свойствами. *Hue* — определяет доминирующий цвет (красный, зеленый, синий, желтый и т.д.); *saturation* — описывает силу этого доминирования — чем больше этот параметр, тем “чище” цвет. *Value* (значение цвета) — максимальная отражательная способность в красной, зеленой или синей полосе. Дополнительно использовался метод *hue stretch*, позволяющий, оставляя неизменным *hue*, выводить в максимальные значения *saturation* и *value*. Этот метод не показывает цвет объекта, наблюдаемый невооруженным взглядом, а подчеркивает доминирующий оттенок, чтобы его можно было легче интерпретировать визуально. Всего было обработано 305 космических снимков, на которых есть четкое отображение озера. Для доступа к архиву спутниковых данных Landsat использовался сервис Google Earth Engine (GEE) [Gorelick et al., 2017].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены авторские и литературные данные по химическому (макрокомпоненты) и изотопному составу воды озера, включая pH и температуру, за весь период наблюдений.

Температура и цвет

Анализ существующих данных свидетельствует о том, что в начальный период наблюдения озеро было теплое. Максимальные значения температуры ($>40^{\circ}\text{C}$) отмечались в 1969–1971 гг. [Слезин и др. 1971; Горшков и др., 1975]. Начиная с 1973 г., было зафиксировано снижение температуры, приведшее к тому, что зимой 1992 г. озеро впервые за всю историю изучения замерзло [Двигало, 2000]. Как показали дальнейшие эпизодические измерения [Гавриленко и др., 2003], подобный температурный режим продолжался более 10 лет. Летом верхний слой прогревался до $7\text{--}8^{\circ}\text{C}$, весной после схода ледового покрова составлял 4°C . Опубликованных данных о физических наблюдениях и прямых опробований озера с 2004 г. по 2018 г. нет, но анализ спутниковых снимков показал, что в период с 2008 по 2015 гг. и на смене

2020–2021 гг. поверхность озера в холодный период года не покрывалась сплошным льдом.

В первой публикации, где встречается описание озера [Влодавец и др., 1948], цвет воды характеризуется в густых зеленых и зелено-желтых красках. В период 1984–1986 гг. в озере преобладали серо-голубые или бирюзовые тона, отмечена его непрозрачность (молочность) [Двигало и др., 1988]. Начиная с 1999 г., изменение цветовой палитры озера удалось проследить по спутниковым снимкам. По состоянию на 1999–2007 гг. цвет озера был стабилен, на снимках наблюдаются высокие значения “*saturation*” (“насыщения”), что соответствует “чистоте” цвета. Физически цвет представлен голубоватым или бирюзовым оттенком (рис. 2). Выявлена некоторая сезонность в этот период. Сразу после таяния льда (июнь) “*saturation*” имеет более высокие значения, а ближе к осени — более низкие. Это свидетельствует о колебании отражательной способности водной поверхности за счет изменения объемов поступающих атмосферных вод в течение теплого периода года. В июле 2008 г. наблюдается резкая смена цвета озера с бирюзового на серый (см. рис. 2). Серый цвет озера держался вплоть до 2015 г., затем вернулся к прежнему молочно-голубоватому оттенку, который сохраняется до настоящего времени.

Геохимия вод: макрокомпоненты

В результате гидрохимического опробования озера, впервые выполненного в августе 1965 г., было выявлено [Слезин и др., 1971; Иванов, 1974], что вода ультракислая ($\text{pH} = 0.7$), минерализованная (32 г/л), сульфатно-хлоридного состава. Основными катионами выступали Al^{3+} и Fe^{2+} , концентрация каждого из которых превышали 1 г/л. Дальнейшие колебания содержаний основных компонентов (см. табл. 1) определялись состоянием вулкана, для которого периоды активизации сменялись долговременными периодами покоя. Максимальная минерализация воды в 44.8 г/л, определяемая, преимущественно, суммой анионов, была отмечена в 1970 г. Концентрация хлорид-иона достигала в это время около 11 г/л. Минимальное количество растворенных компонентов (<10 г/л) наблюдалось в период с 1995 по 2003 гг. В 2003 г. концентрация Cl^- составляла только 1.6 г/л.

Во второй половине 2000-х гг. начался новый этап активизации вулкана, выразившийся в увеличении объема водных масс за счет поступления глубинного флюида [Taras et al., 2021]. Косвенным проявлением изменившихся условий стала и резкая смена цвета озера на свинцово-серый в 2008 г., что, вероятно, было связано с повышением содержания сероводорода в поступающем флюиде и формировании в воде коллоидных

Таблица 1. Химический состав вод озера в кратере Троицкого (макрокомпоненты, мг/л)

Год	Месяц	T, °C	pH _{лаб}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ _{общ.}	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ.}	Al ³⁺	Mn ²⁺	Ti ²⁺	B	SiO ₂ _{раств}	M, г/л	δD	δ ¹⁸ O	Источник
1965	Август	34.0	0.69	н.д.	8793	17406	354	380	74.0	726	572	1161	1199	н.д.	6.9	н.д.	290	30.69			[Иванов, 1974]
1969	Сентябрь	41.6	0.75	н.д.	9975	24657	448	407	98.0	838	426	1206	1430	н.д.	6.9	н.д.	333	39.84			[Слезин и др., 1971]
1970	Август	40.2	0.54	н.д.	10389	28242	291	425	92.0	877	498	1095	1565	н.д.	8.6	н.д.	156	43.66			[Горшков и др., 1975]
1973	Сентябрь	33.0	0.37	н.д.	10990	28551	433	655	86.0	601	666	1086	1554	н.д.	н.д.	н.д.	208	44.84			[Горшков и др., 1975]
1982	Сентябрь	н.д.	0.68	н.д.	6106	15507	249	н.д.	н.д.	561	283	653	885	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	24.24			Наши данные
1986	Август	32.0	0.74	321	5600	19500	209	345	77	450	227	674	920	н.д.	н.д.	8.6	н.д.	28.43			[Гавриленко и др., 2003]
1991	Сентябрь	н.д.	0.94	404	4246	11608	250	200	53.5	505	204	534	698	11.1	3.6	12.7	102	18.83	-67.3	-4.4	Наши данные
1992	Август	8.9	1.00	188	3510	9470	н.д.	166	37.0	457	175	440	598	8.9	3.0	11.6	112	15.18	-68.0	-5.9	[Takano et al., 2000]
1995	Август	10.1	1.23	105	1880	6050	н.д.	102	22.1	305	93.0	296	396	5.6	2.0	6.9	88	8.94	-73.0	-8.2	[Takano et al., 2000]
2000	Август	2.0	1.25	114	1773	5515	69.4	105	23.2	176	73.0	360	369	н.д.	н.д.	0.7	166	8.74			[Гавриленко и др., 2003]
2002	Август	2.0	1.40	72.4	1633	4705	52.1	120	27.0	361	97.3	316	304	н.д.	н.д.	4.2	165	7.86			[Гавриленко и др., 2003]
2003	Апрель	3.0	1.40	106	1576	5226	47.5	115	25.0	345	190	383	296	н.д.	н.д.	6.0	256	8.57			[Гавриленко и др., 2003]
2018	Июль	н.д.	0.92	262	3150	12001	250	156	45.8	458	155	368	525	8.0	1.9	5.4	124	17.51	-73.7	-6.1	Наши данные
2020	Октябрь	8.0	0.86	279	3410	13682	270	182	53.7	531	182	453	638	9.5	2.7	6.5	171	19.62	-70.0	-5.5	Наши данные

Примечание. Изотопный состав воды в промилле относительно стандарта V-SMOW; н.д. – нет данных.

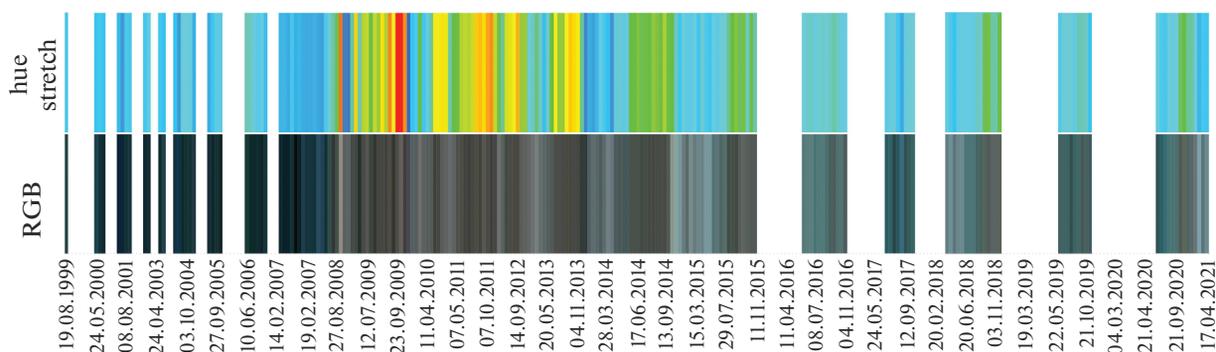


Рис. 2. Изменение цветовой палитры поверхности озера с 1999 по 2021 гг.

Сверху – цвет озера в цветовой модели HSV (Hue, Saturation, Value), полученный с применением метода hue stretch (усиления оттенка). Пропуски в данных (белые области) соответствуют периодам, когда озеро было покрыто льдом. Снизу – цветовая палитра (цветовое пространство RGB) озера в видимом диапазоне по спутниковым данным Landsat.

сульфидных соединений, характерных для гидротермальных озёр и придающих соответствующий цвет воде. В 2018 и 2020 гг. наблюдается повышение концентраций отдельных макрокомпонентов и минерализации в целом и уменьшение pH. Практически в 3 раза по сравнению с 2002–2003 гг. увеличилось содержания Cl^- и SO_4^{2-} (см. табл. 1).

На треугольной диаграмме соотношений основных анионов ультракислых вулканических вод (сульфат-, хлор-, и фтор-ионы) (рис. 3а) данные по озеру вулкана Малый Семячик занимают компактную зону в области составов вулканических газов (относительных концентраций HCl , $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и HF). Для сравнения также показаны точки составов озера в кратере вулкана Горелый и некоторых других ультракислых озёр мира по литературным данным. Все точки, отражающие анионные составы вод этих озёр, расположены близко к данным, полученным нами по вулкану Малый Семячик. Это подтверждает природу анионного состава (Cl^- , SO_4^{2-} , F^-) озера в кратере Троицкого как результата поступления и последующего растворения кислых вулканических газов (HCl , HF и SO_2) в водоносном горизонте, располагающемся непосредственно под озером, как это было определено для остальных озёр [Giggenbach, 1974; Delmelle et al., 2000 и др.].

Как показано в работах [Varekamp et al., 2000; Delmelle, Bernard, 2015], соотношение главных анионов S/Cl в воде зависит от исходного состава поступающего вулканического газа ($(\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2)/\text{HCl}$) и особенностей рекомбинации SO_2 в растворе. Мольное отношение SO_4/Cl в ультракислых кратерных озёрах варьирует достаточно сильно, но в среднем близко к единице [Varekamp, 2015]. Для озера в кратере Троицкого также характерны близкие к единице значения SO_4/Cl в течение всего периода наблюдений

(см. рис. 3б). Следовательно, состав эманаций вулкана Малый Семячик, вероятно, достаточно стабилен во времени, изменяется только интенсивность его поступления. Однако, как показано в работе [Taras et al., 2021], в среднем за 60 лет наблюдения за озером намечается тренд уменьшения SO_4/Cl , что может указывать на некоторое увеличение гидротермального вклада в формирование химического состава его вод.

Катионный состав ультракислых вод напрямую зависит как от состава вмещающих пород, так и от степени взаимодействия вода/порода. Кратерная зона вулкана сложена лавовыми потоками высокожелезистых субафировых андезитов-андезиобазальтов и пирокластическими отложениями схожего состава [Селянгин, Брайцева, 1991]. На диаграммах соотношений главных катионов Al , Ca , Fe и $\text{Na} + \text{K}$ (рис. 4) точки составов озера ложатся близко к области, характеризующей состав вмещающих пород с некоторым трендом в сторону вторичных гидротермальных минералов (алунит, ангидрит, ярозит). Данные по химическому составу вмещающих пород заимствованы из работы [Селянгин, Брайцева, 1991].

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. 5а) указывает на практически конгруэнтное (т.е. полное, изохимическое) растворение последних. В период максимальной активности вулкана (1969, 1970 гг.) концентрации основных катионов максимальны и соответствуют растворению 30–40 г породы в 1 л воды. В период отсутствия магматического питания и разбавления озера метеорной водой (1995, 2002 гг.) распределение точек соответствует растворению в одном литре воды только 7–8 г породы. Точки опробования 2018 и 2020 гг. ложатся вблизи ли-

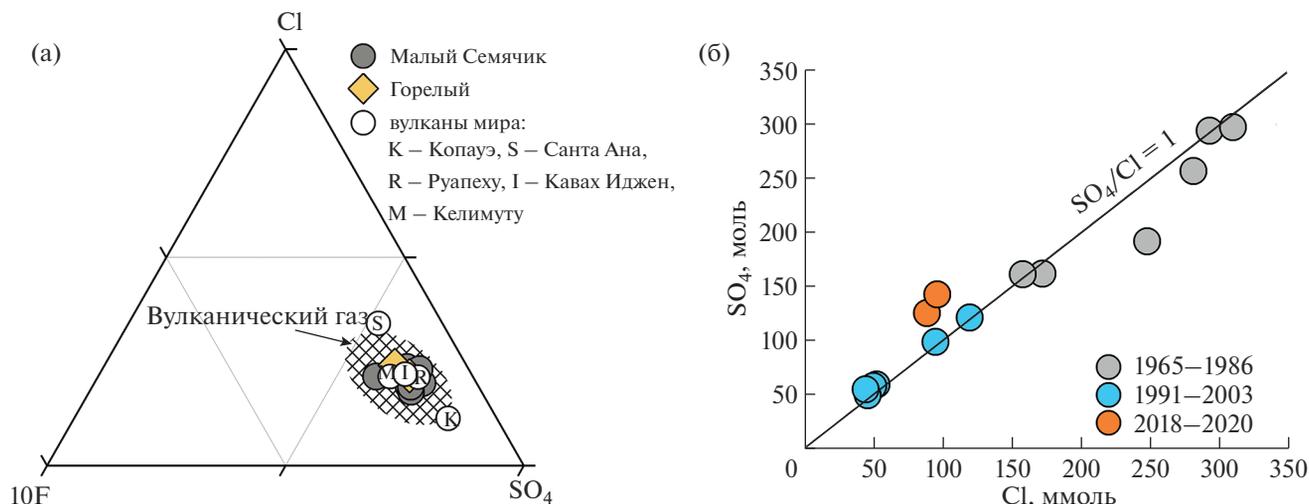


Рис. 3. Треугольная диаграмма относительных содержаний анионов в водах озера (весовые концентрации). Данные по кратерным озерам – из работ [Гавриленко и др., 2009; Varekamp et al., 2015; Bernard et al., 2004; Delmelle et al., 2000]. Область составов вулканических газов – по данным [Taran, Zelenski, 2015] (а). Соотношение SO₄/Cl в озере за весь период наблюдения (б).

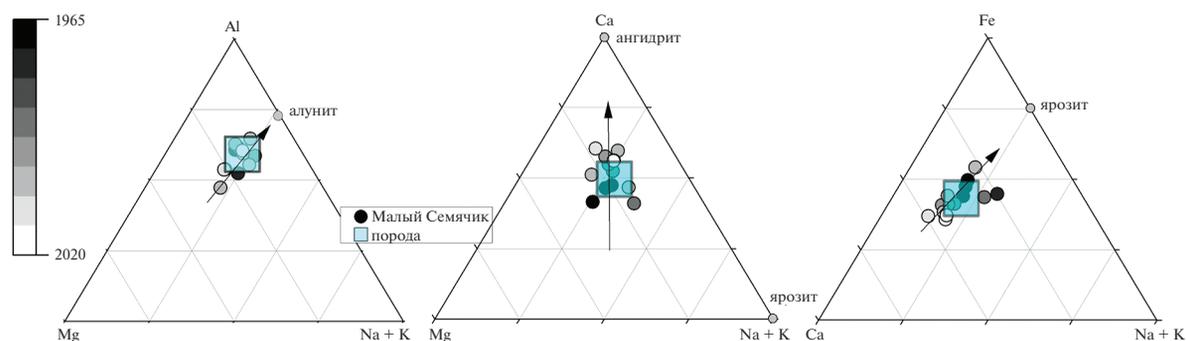


Рис. 4. Соотношение катионов (весовые концентрации) в водах озера вулкана Малый Семячик. На шкале слева – оттенки серого цвета соответствуют году отбора проб. Область состава вмещающих пород – из работы [Селянгин, Брайцева, 1991].

нии 10 г/л, что в добавлении к ранее полученным данным [Taran et al., 2021] может свидетельствовать о наступлении новой стадии активности вулкана.

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 [Varekamp et al., 2009], 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.

Рассчитанные для всех существующих данных химического состава вод озера коэффициенты переноса элементов (ETR; [Pasternack, Varekamp, 1994]), также указывают на практически конгру-

энтное растворение пород (см. рис. 5б). Коэффициенты переноса определяются как:

$$ETR = (X_{p-p}/Mg_{p-p})/(X_n/Mg_n), \quad (1)$$

где X_{p-p} и X_n – концентрации элемента X в растворе и породе, соответственно, а Mg_{p-p} и Mg_n – концентрации магния в растворе и в породе.

Магний в качестве нормирующего элемента используется из-за его консервативного поведения в кислых флюидах [Colvin et al., 2013; Varekamp, 2015]. Коэффициент переноса породообразующего элемента (ETR), равный или близкий к единице, указывает на его конгруэнтное растворение, $ETR > 1$ – на преимущественное выщелачивание и/или растворение ранее осажденных минеральных фаз, $ETR < 1$ – на осаждение минералов в системе во время растворения породы или неполное выщелачивание этого элемента.

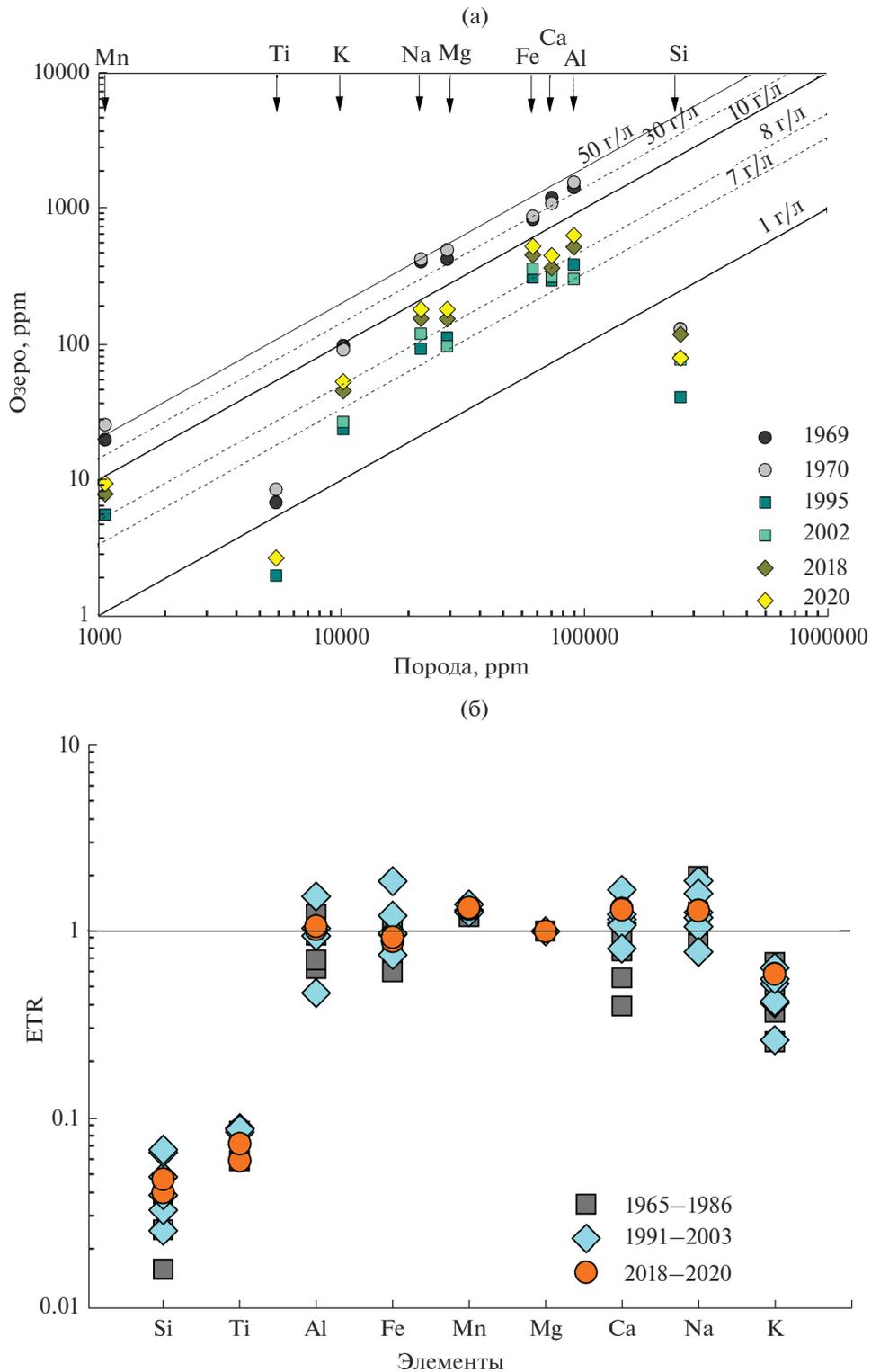


Рис. 5. Диаграмма соотношений породообразующих элементов в координатах “концентрация в воде – концентрация в породе” в единицах ppm = мг/л = мг/кг. Показаны линии, соответствующие разным количествам породы, растворенной в воде – от 1 до 50 г/л (а). Коэффициенты переноса макроэлементов (ETR) в озерной воде (б).

Таблица 2. Микроэлементный состав воды озера

Год	Sr	V	P	Li	Rb	Cs	Sc	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
	мг/л			мкг/л										
1991	2.54	2.36	5.38	72.62	91.07	4.93	0.26	0.33	0.15	0.11	0.11	0.84	0.12	53.77
2018	2.11	1.86	4.57	61.20	89.87	4.43	0.21	0.27	0.11	0.08	0.09	0.76	0.20	66.99
2020	2.51	2.25	5.84	77.48	105.74	5.37	0.26	0.33	0.13	0.10	0.05	0.90	0.23	74.13
Год	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Ba	Y	Bi	Th	U	Tl
	мкг/л													
1991	55.08	0.05	0.52	6.91	33.63	0.82	0.02	0.91	39.81	182.65	12.00	5.32	2.43	93.83
2018	45.37	0.07	1.86	0.27	25.66	0.32	1.06	0.63	53.80	140.14	0.76	4.42	2.14	76.84
2020	55.55	0.07	0.34	0.16	28.82	0.27	0.90	1.26	53.79	161.42	0.42	5.43	2.47	88.93
Год	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	мкг/л													
1991	46.36	132.50	20.54	100.15	27.89	8.20	28.40	5.14	31.27	6.48	19.49	2.71	17.50	2.57
2018	40.36	115.20	17.60	85.88	22.89	6.52	22.61	4.13	25.40	5.08	14.81	1.97	13.15	1.94
2020	46.90	133.37	20.45	99.32	26.83	7.61	26.13	4.90	29.33	6.05	17.45	2.38	15.27	2.27

В исследуемых водах ETR для большинства катионов (Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K) имеет значения, близкие к единице. Наблюдаемый небольшой разброс, возможно, вызван различиями в скорости выщелачивания или образования вторичных фаз. Для всего периода наблюдения, помимо выше рассмотренных Si и Ti, значения ETR < 1 характерны для калия, что может быть связано с осаждением K-содержащих минералов, преимущественно алунита, в гидротермальной системе ниже озера. Тренды в сторону образования алунита можно увидеть и на треугольных диаграммах соотношений основных катионов, представленных выше (см. рис. 4).

Геохимия вод: микроэлементы

В пробах 1991, 2018 и 2020 гг. в воде озера вулкана Малый Семячик проанализировано более 40 микрокомпонентов, включая полный набор редкоземельных элементов (РЗЭ) (табл. 2). Результаты анализа микроэлементов в пробах разных лет близки между собой. Концентрации стронция, ванадия и фосфора составляют первые мг/л. Обращают на себя внимание высокие содержания иттрия и редкоземельных элементов.

Поведение микроэлементов в водах различных типов часто рассматривают в терминах коэффициентов обогащения элементов, F_i , которые определяются точно так же, как и ETR [Taran et al., 2011].

В качестве нормирующего элемента нами также взят наиболее стабильный магний. Данные по

микроэлементному составу вмещающих пород заимствованы из работы [Гриб и др., 2009], некоторые отсутствующие в сводке элементы взяты из работы [Войткевич и др., 1990] для среднего андезита. На диаграмме (рис. 6а) значения коэффициентов распределения упорядочены по их убыванию в пробе 2020 г. Хорошо видно, что для всех трех проб характерно схожее распределение элементов, подтверждающее стабильность компонентного состава воды озера в этот период. Большинство точек ложатся на линии конгруэнтного растворения породы ($F_i = 1$). Заметно выше единицы ложатся точки только для В, As Cs, Rb. Это подвижные элементы, легко переносимые с паровой фазой, могут поступать вместе с кислыми газами с глубинным флюидом. Третья группа элементов с $F_i < 1$, указывает на обеднение раствора по отношению к этим элементам, что может быть связано с их удержанием в породе (так же, как и Ti и Si). Они также могут быть потеряны в процессе осаждения в виде сульфидов (Mo, Cu, Ni, Co), сульфатов (Ba, Sr) или адсорбированы на вторичных фазах. В целом, распределение элементов схоже с данными, полученными нами ранее для ультракислых вод вулкана Эбеко [Kalacheva et al., 2016], а также для аналогичных по физико-химическим показателям кратерных озер мира, например, Кели Мути и Кава Иджен в Индонезии [Paternack, Varekamp, 1994; Delmelle et al., 2000].

Спектры РЗЭ, нормированные на хондрит по [McDonough, Sun, 1995] для андезитов вулкана Малый Семячик [Гриб и др., 2009] и озерных вод

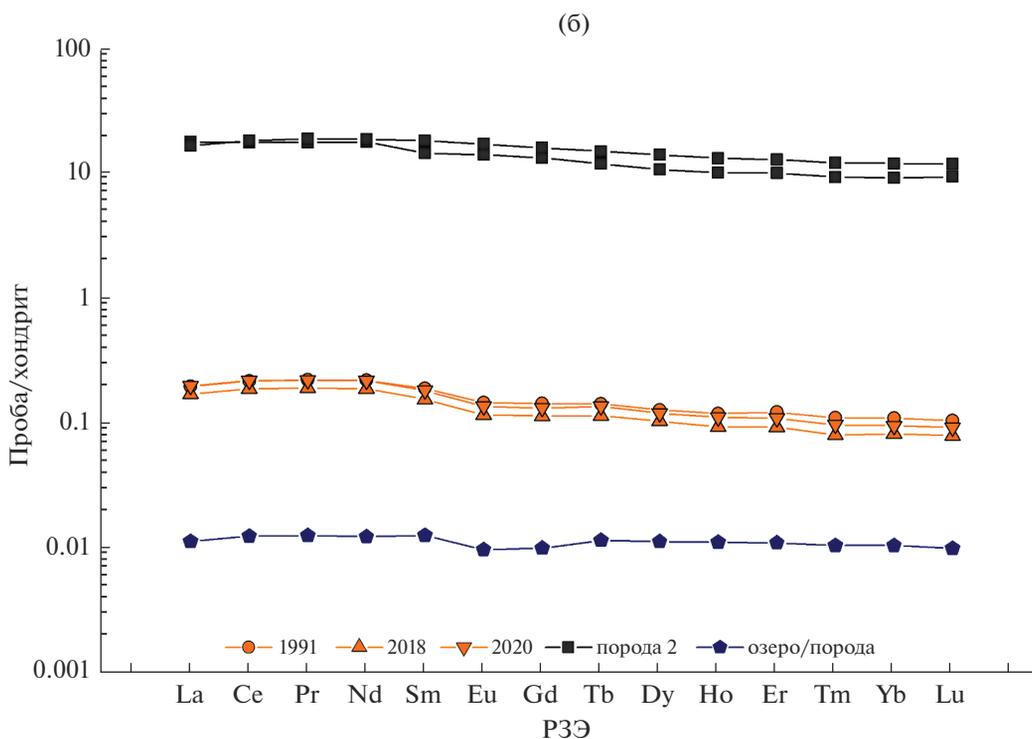
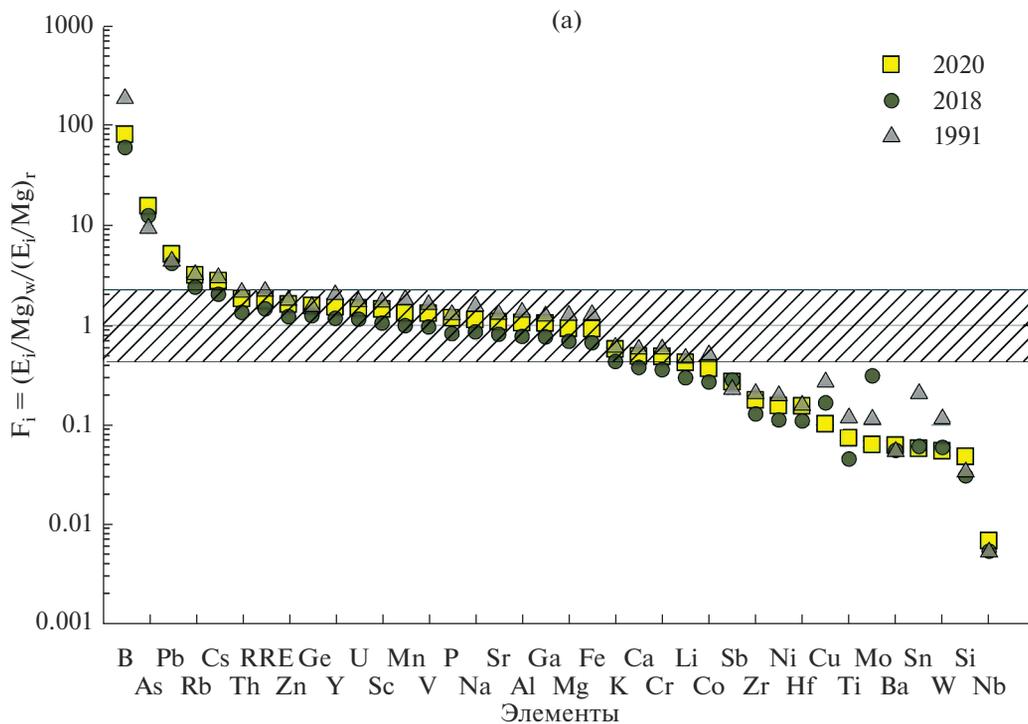


Рис. 6. Диаграмма коэффициентов обогащения элементов между водой и породой, нормированные на Mg (весовые единицы, состав породы, по [Гриб и др., 2009]) (а). Распределение РЗЭ в воде озера, нормированное на хондрит, по [McDonough, Sun, 1995] и на состав породы, по [Гриб и др., 2009] (б).

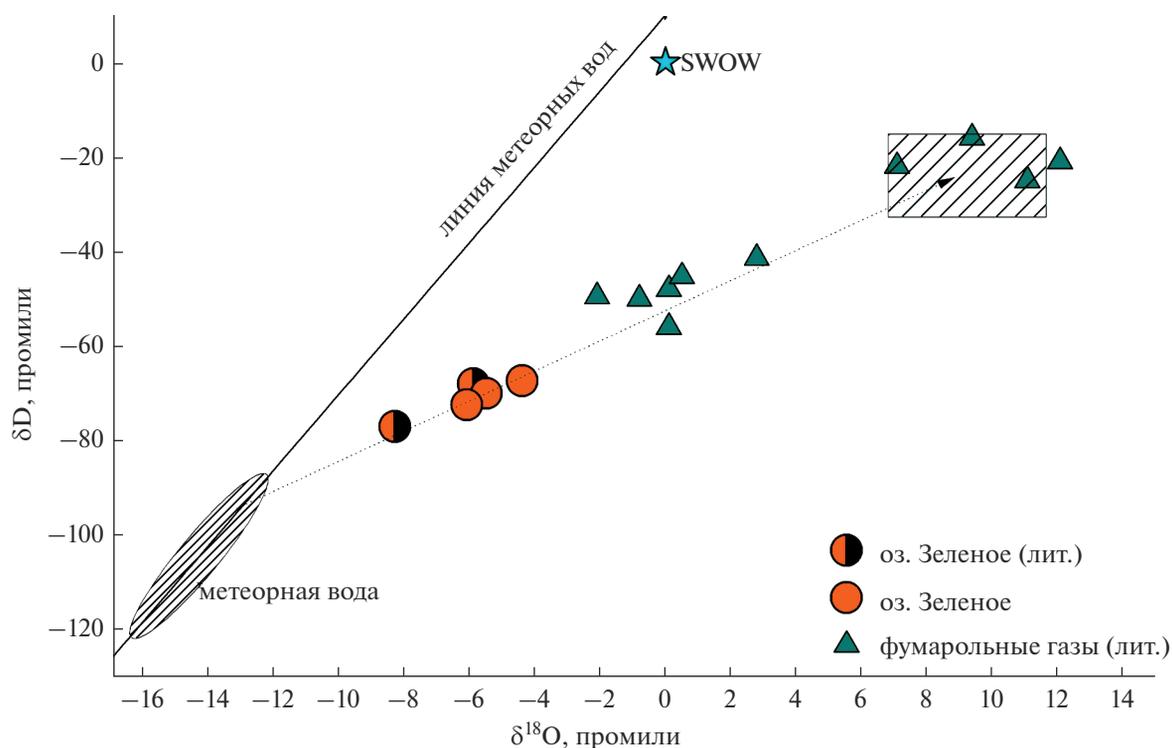


Рис. 7. Изотопный состав вод озера вулкана Малый Семячик.

SMOW – стандартная океаническая вода. Заштрихованный прямоугольник – область распространения “андезитовых” вод (магматический пар зон субдукции), по [Таран и др., 1989; Giggenbach, 1992]. Глобальная линия метеорных вод, по [Craig, 1961].

показаны на рис. 6б. Породы демонстрируют характерную для дуговых андезибазальтов андези-то-базальтов структуру с более высокими содержаниями легких РЗЭ, чем тяжелых, и отсутствием Eu-минимума. Нормированные на хондрит профили РЗЭ для озерной воды в разный период опробования схожи между собой и напоминают нормальные на вмещающую породу имеют практически плоский вид. Это связано с тем, что перешедшие в воду в процессе растворения РЗЭ элементы так и остаются в растворе, не участвуя в процессах вторичного минералообразования в гидротермальной системе вулкана.

Изотопный состав

На диаграмме изотопного состава воды (δD и $\delta^{18}O$), точки, характеризующие оз. Зеленое, формируют несколько сдвинутую область от линии метеорных вод в сторону утяжеления кислорода и водорода (рис. 7). Данные по изотопии, представленные в табл. 1, относятся к последнему этапу состояния озера, для которого характерны низкие температуры воды ($<10^\circ C$), что дает нам возможность исключить влияние процессов испарения. Данные опробования 1993, 1995 гг. из работы [Takano et al., 1995] и данные опробования 2018,

2020 гг., проведенного нами, имеют близкие значения. На графике также показаны точки составов конденсатов фумарольных газов некоторых активных вулканов Камчатки [Таран и др., 1989; Чаплыгин и др., 2015 и др.]. Данные по озеру группируются между областью метеорных и конденсатных вод, образуя совместно с точками для вулканических паров тренд в сторону составов “андезитовых” вод [Таран и др., 1989; Giggenbach, 1992]. По линии смешения можно примерно оценить долю магматической компоненты в исследуемых водах озера в интервале 15–20%.

Геохимическое моделирование

Для изучения процессов вторичного минералообразования в вулcano-гидротермальной системе Малый Семячик мы сделали модель состояния насыщения озерных вод по отношению к наиболее распространенным для кислых условий минеральных фаз. Расчеты производились с использованием данных 1965, 1969, 1995 и 2020 гг., отражающим различные периоды состояния вулкана. Степень насыщения выражается через отношение произведений активностей ионов (IAP) к произведению констант диссоциации образуемых ими соединений (K_T). В логарифмической форме степень насыщения называют индексом насыще-

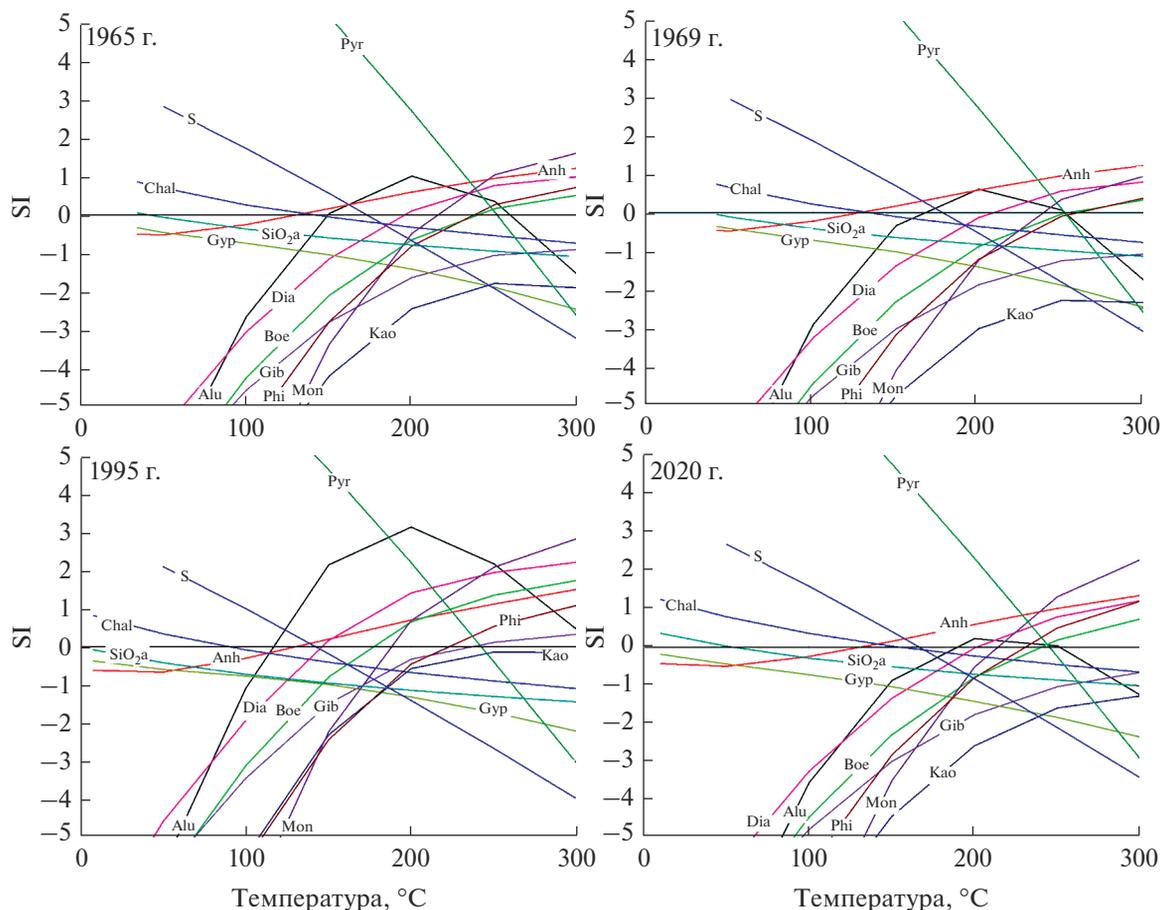


Рис. 8. Индексы насыщения вод озера по отношению к вторичным минералам (рассчитано для проб 1965, 1969, 1995 и 2020 гг.).

Alu – алуниг, Anh – ангидрит, Boe – бёмит, Chal – халцедон, Dia – диаспор, Gib – гиббсит, Gyp – гипс, Kao – каолинит, Mon – монтмориллонит, Phi – филлипсит, Pyr – пирит, SiO_{2a} – аморфный кремнезем, S – сера.

ния (SI – Saturation Index): $SI = \lg(IAP/K_T)$. При $SI = 0$ раствор насыщен по отношению к данному минералу, при $SI < 0$ – недонасыщен, а если $SI > 0$, то раствор перенасыщен, и может происходить выпадение данного минерала в осадок. Эта величина (т.е. растворимость минералов в воде) зависит от температуры.

Результаты моделирования показывают (рис. 8), что во все периоды наблюдения вода озера находится в равновесии или незначительно перенасыщена по отношению к бариту и различным модификациям кремнезема (кварц, халцедон), за исключением аморфного кремнезема, а также близка к насыщению относительно ангидрита. По отношению к другим сульфатным минералам (гипс), окислам и гидроокислам алюминия и железа (диаспор, бёмит, гиббсит, гетит и др.), а также вторичным алюмосиликатам (каолинит, филлипсит, монтмориллонит) наблюдается значительное недонасыщение. При модельном увеличении температуры до 50°C появляется значительное перенасыщение самородной серой и пиритом. Насыще-

ние ($SI = 0$) для ангидрита и серы наступает при температуре 120–150°C, для Al-содержащих минералов и пирита – 200–250°C. Такое распределение может указывать на температурную дифференциацию в гидротермальной системе ниже озера. В более глубоких частях системы температура превышает 200°C и происходит осаждение алунигита и гидроокислов алюминия. На более высоких уровнях, непосредственно ниже озера, она снижается и происходит образование серы и ангидрита. Измеренная максимальная глубина оз. Зеленое, откуда наблюдается поток гидротермального флюида, составляет 120–140 м. При такой глубине давление водяного пара составляет 11–12 бар, и, следовательно, температура кипения достигает ~180–190°C. Поэтому в наиболее глубокой части озера вулкана Малый Семячик (дно активной воронки) даже в период покоя вулкана (1992–1993 гг.) фиксировалась зона расплавленной серы температурой 157–166°C [Takano, Fazlullin, 1994].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кратерное озеро вулкана Малый Семячик содержит ультракислую воду сульфатно-хлоридного состава с минерализацией от 8 до 42 г/л в зависимости от состояния вулкана, от периодов его активности.

Анионный состав (Cl^- , SO_4^{2-} , F^-) озера формируется за счет поступления и последующего растворения кислых вулканических газов (HCl , HF и SO_2) в водоносном горизонте, располагающемся непосредственно под озером, в постройке вулкана. Согласно изотопным данным, вклад магматической компоненты в исследуемых водах не превышает 20%.

Катионный состав обусловлен практически конгруэнтным растворением вмещающих пород. Концентрации основных породообразующих элементов в воде (Mg , Na , K , Ca , Fe , Al , Mn) максимальны в начальный период наблюдения за вулканом (до середины 1980-х гг.) и соответствуют растворению 30–40 г породы в 1 л воды. На изохимическое растворение также указывает распределение микрокомпонентов, включая редкоземельные элементы.

В настоящее время происходит усиление гидротермальной активности вулкана, выражающееся в повышении содержания отдельных макрокомпонентов, и минерализации на фоне значительного увеличения объема воды в озере. По косвенным данным, включая резкое изменение цветовой палитры воды и отсутствие ледового покрова в зимнее время, новый этап в деятельности вулкана начался в конце 2008 г.

Вулкан Малый Семячик и его кратерное озеро требуют пристального внимания и дополнительного комплексного изучения. Постоянно увеличивающийся объем воды, выявленный в работе [Taras et al., 2021], может в итоге спровоцировать обрушение внешней стенки вулкана. В результате этого более 20 млн л ультракислого агрессивного раствора попадет в водосборную площадь р. Карымская, одной из нерестовых рек Камчатки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Ю.А. Тарану и Г.А. Челнокову, замечания которых позволили значительно улучшить текст статьи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Брайцева О.А., Егорова И.А., Несмачный И.А., Сулержицкий Л.Д. Вулкан Малый Семячик // Вулканиче-

ский центр: строение, динамика, вещество. М.: Наука, 1980. С. 198–235.

Влодавец В.И., Морозов А.И., Троицкий В.Д. Вулкан Малый Семячик // Бюлл. вулканол. станций. 1948. № 15. С. 17–27.

Влодавец В.И., Пийп Б.И. Каталог действующих вулканов Камчатки // Бюлл. вулканол. станций. 1957. № 25. С. 5–95.

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

Гавриленко Г.М. Гидрологическая модель кратерного озера вулкана Малый Семячик (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2000. № 6. С. 21–31.

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.

Гавриленко Г.М., Мельников Д.В., Овсянников А.А. Современное состояние термального озера в активном кратере вулкана Горелый (Камчатка) // Материалы Всероссийской научной конференции “100-летие Камчатской экспедиции Русского географического общества 1908–1910 гг.”, 21–28 сентября 2008 г. Петропавловск-Камчатский, 2009. С. 86–95.

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.

Горшков А.П. Глубинное строение вулкана Малый Семячик на Камчатке по гравиметрическим данным // Геология и геофизика. 1973. № 4. С. 103–108.

Горшков А.П., Гребзды Э.И., Самойленко Б.И., Слезин Ю.Б. К расчету баланса тепла и массы кратерного озера вулкана Малый Семячик // Бюлл. вулканол. станций. 1975. № 51. С. 50–59.

Гриб Е.Н., Леонов В.Л., Перепелов А.Б. Геохимия вулканических пород Карымского вулканического центра // Вулканология и сейсмология. 2009. № 6. С. 3–25.

Двигало В.Н. Морфологические предвестники (первые признаки) активизации некоторых вулканов Камчатки // Вулканология и сейсмология. 2000. № 4. С. 3–16.

Двигало В.Н., Андреев В.И., Гавриленко Г.М. и др. Деятельность вулканов Юго-Восточной Камчатки и Северных Курил в 1985–1986 гг. // Вулканология и сейсмология. 1988. № 3. С. 13–21.

Иванов Б.В. Современная гидротермальная деятельность в районе вулканов Карымской группы // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск, 1974. С. 32–38.

Свирид И.Ю., Шевченко А.В., Двигало В.Н. Исследование активности вулкана Малый Семячик (Камчатка) по морфодинамическим параметрам кратера Троицкого // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 2. Вып. 22. С. 129–143.

Селянгин О.Б. Эволюция кальдерного комплекса, ритмичность и направленность вулканического процесса в Карымской группе вулканов, Камчатка // Вулканизм и геодинамика. М.: Наука, 1977. С. 187–201.

- Селянгин О.Б., Брайцева О.А.* Вулкан Малый Семьячик // Действующие вулканы Камчатки. М.: Наука, 1991. С. 162–182.
- Слезин Ю.Б., Ковалев Г.Н., Гребзды Э.И., Чеглецова Е.А.* Об активности вулкана Малый Семьячик // Бюлл. вулканол. станций. 1971. № 47. С. 37–39.
- Таран Ю.А., Покровский Б.Г., Дубик Ю.М.* Изотопный состав и происхождение воды в андезитовых магмах // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 440–443.
- Чаплыгин И.В., Таран Ю.А., Дубинина Е.О. и др.* Химический состав и металлоносность магматических газов вулкана Горелый (Камчатка) // Докл. РАН. 2015. Т. 463. № 1. С. 85–89.
- Ball J.W., Nordstrom D.K.* WATEQ4F-User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters // US Geological Survey. 1991. 189 p.
- Bernard A., Escobar C.D., Mazot A., Gatierez R.E.* The Acid volcanic lake of Santa Ana volcano, El Salvador // Natural hazards in El Salvador. Boulder, Colorado. Geologist Science of America Special Paper. 2004. V. 375. P. 121–133.
- Caudron C., Bernard A., Murphy S. et al.* Volcano-hydrothermal system and activity of Sirung volcano (Pantar Island, Indonesia) // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2018. V. 357. P. 186–199.
- Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. № 133. P. 1702–1703.
- 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.
- Colvin A., Rose W.I., Varekamp J.C. et al.* Crater lake evolution at Santa Ana Volcano (El Salvador) following the 2005 eruption // Understanding Open-Vent Volcanism and Related Hazards: Geological Society of America Special Paper. 2013. V. 498. P. 23–43.
- 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.
- Delmelle P., Bernard A., Kusakabe M. et al.* Geochemistry of the magmatic-hydrothermal system of Kawah Ijen volcano, East Java. Indonesia // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2000. V. 97(1). P. 31–53.
- Giggenbach W.F.* Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin // Earth Planet Science Letters. 1992. V. 113. P. 495–510.
- Giggenbach W.F.* The chemistry of Crater lake Mt. Ruapehu (New Zealand) during and after the active period // New Zealand Journal Science. 1974. V. 17. P. 33–45.
- Gorelick N., Hancher M., Dixon M. et al.* Google Earth Engine: Planetary-scale geospatial analysis for everyone // Remote Sensing of Environment. 2017. V. 202. P. 18–27.
- Kalacheva E., Taran Y., Kotenko T. et al.* Volcano-hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2016. V. 310. P. 118–131.
- McDonough W.F., Sun S.* The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.
- Murphy S., Wright R., Rouwet D.* Color and temperature of the crater lakes at Kelimutu volcano through time // Bull. of Volcanol. 2018. V. 80. 2.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J.* User's Guide to PHREEQC (Version 2). A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations // U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report. 1999. 312 p.
- Pasternack G., Varekamp J.C.* The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores Indonesia // Geochemical Journal. 1994. V. 28. P. 243–262.
- Pasternack G., Varekamp J.C.* Volcanic lake systematics. I. Physical constraints // Bull. of Volcanology. 1997. V. 58. P. 528–538.
- Takano B., Fazlullin S.* Preliminary investigation of Maly Semyachik volcano, Kamchatka // IWGCL Newsletter. 1994. V. 7. P. 3–7.
- Takano B., Fazlullin S., Delmelle P.* Analytical laboratory comparison of major and minor constituents in an active crater lake // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2000. V. 97. P. 497–508.
- Takano B., Matsuo M., Suzuki K. et al.* Bathymetry and chemical investigation of crater lake at Maly Semyachik Volcano, Kamchatka // Water-rock interaction-9. 1995. P. 47–49.
- 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. 2011. V. 178. № 2. P. 224–236
- Taran Y., Kalacheva E.* Acid sulfate-chloride volcanic waters; Formation and potential for monitoring of volcanic activity // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2020. V. 405. 107036.
- Taran Y., Kalacheva E., Dvigalo B. et al.* Evolution of the crater lake of Maly Semyachik volcano, Kamchatka (1965–2020) // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2021. V. 418. 107351.
- Taran Y., Zelenski M.* Systematic of water isotopic composition and chlorine content in arc-volcanic gases // Geological Society Special Publication. 2015. V. 410. № 1. P. 237–262.
- Terada A., Morita Y., Hashimoto T. et al.* Water sampling using a drone at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan // Earth, Planets and Space. 2018. V. 70. 64.
- 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., Herman S., Ouimette A. et al.* Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina // Applied Geochemistry. 2009. V. 24. P. 208–220.
- 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.

Geochemistry of the Crater Lake of the Maly Semyacik Volcano

E. G. Kalacheva^{1, *}, D. V. Mel'nikov¹, E. V. Voloshina¹, and G. A. Karpov¹

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

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

Based on the data of field studies in different years, the macro- and microcomponent composition of the waters of the Zelenoe Lake in the crater of the Troitsky active volcano Maly Semyachik were considered. It is shown that the lake contains ultra-acidic ($\text{pH} < 1$) water of sulfate-chloride composition with mineralization from 8 to 42 g/L, depending on the state of the volcano. The anion composition of the lake is formed by the inflow and subsequent dissolution of acidic volcanic gases in the aquifer located directly under the lake. The cation composition of water is formed by the almost congruent dissolution of the host rocks. After a long period of dormancy, in 2008 a new stage of hydrothermal activation of the volcano began. The activity is ongoing. Against the background of a constantly increasing volume, there is an increase in the concentrations of the main macro components (SO_4 , Cl, Al, Fe) and in the salinity of water in general.

Keywords: crater lake, volcano, chemical composition, isotopic composition, trace elements