

Рудная сера вулкана Головнина, о-в Кунашир

А. И. Малышев, Л. К. Малышева

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: malyshev@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 11.04.2023 г., принята к печати 04.03.2024 г.

Объект исследования. Гидротермальные отложения кальдеры Головнина. **Цель.** Изучение эпitherмального вулканогенного рудообразования. **Общие положения.** До сих пор существовал консенсус об экзогенно-осадочном (коллоидном) генезисе серы в вулканических озерах. Наши наблюдения и исследования микроструктуры указывают на присутствие расплава серы на дне оз. Кипящее. Капли этого расплава выносятся на поверхность озера в составе светло-серой пены. Существенные различия серных шариков в концентрации сульфидной минерализации, в ее составе, а также в наличии или отсутствии многочисленных опаловых включений наиболее просто объясняются захватом капель в различных частях серного расплава и их последующим перемещением потоком газа, проходящим через расплав. Конденсат элементарной серы образуется в донных отложениях в результате принудительного охлаждения потоков эндогенного газа озерной водой. Здесь происходит основная конденсация серы (96% и более от общего потенциала флюидной серы). Остаточная конденсация серы происходит в водной среде. Тонкодисперсный конденсат серы в смеси с водой неустойчив и с течением времени разрушается с выделением сероводорода и образованием сернистой и серной кислот. Активность донных гидротерм и прибрежное волнение препятствуют образованию на дне озер осадка коллоидной серы. В кратерных впадинах на дне озер кальдеры Головнина одновременно с конденсацией самой серы происходит сульфидизация ее расплава. Гравитационное осаждение сульфидов в расплаве серы приводит к обогащению ими корневых частей кратерных впадин, где в режиме реального времени формируются колчеданные рудные тела. Наземные отложения серы вместе с перекрывающими их измененными породами демонстрируют полный профиль эндогенного апикального окисления под газогидротермальным воздействием: сера и серно-опаловые породы вверх по разрезу сменяются гипс-ярозитовыми породами и далее “железной шляпой” сцементированных лимонитом брекчий купольной мантии. **Выводы.** Наблюдения, исследования микроструктуры и молекулярно-химическое моделирование свидетельствуют об эндогенно-конденсатном происхождении рудной серы в кальдере Головнина и исключают ее экзогенно-осадочный генезис.

Ключевые слова: самородная сера, сульфиды, газогидротермальный процесс, рудообразование, вулкан Головнина

Источник финансирования

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН № 124020400013-1 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021–2023 гг., Соглашение № 075-15-2021-680

Ore sulfur of Golovnin Volcano, Kunashir Island

Aleksandr I. Malyshev, Lidiia K. Malysheva

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: malyshev@igg.uran.ru

Received 11.04.2023, accepted 04.03.2024

Research subject. Hydrothermal deposits of Golovnin Caldera. **Aim.** To study the epithermal volcanogenic ore formation. **Key points.** Until now, there has been a consensus on the exogenous sedimentary (colloidal) genesis of sulfur in volcanic lakes. Our observations and microstructure studies indicate the presence of sulfur melt at the bottom of Kipyaschee Lake. Drops of this melt are carried to the surface of the lake as part of a light gray foam. The significant differences of sulfur spherules in the concentration of sulfide mineralization, in its composition, as well as in the presence or absence of numerous opal inclusions are most simply explained by the capture of droplets in various parts of the sulfur melt and their subsequent movement by a gas stream passing through the melt. Elemental sulfur condensate is formed in bottom sediments as a result of forced cooling of endogenous gas flows by lake water. The main condensation of sulfur occurs

Для цитирования: Малышев А.И., Малышева Л.К. (2024) Рудная сера вулкана Головнина, о-в Кунашир. *Литосфера*, 24(5), 886-910. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-886-910>

For citation: Malyshev A.I., Malysheva L.K. (2024) Ore sulfur of Golovnin Volcano, Kunashir Island. *Lithosphere (Russia)*, 24(5), 886-910. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-886-910>

here (96% or more of the total potential of fluid sulfur). Residual condensation of sulfur occurs in the aquatic environment. Finely dispersed sulfur condensate in a mixture with water is unstable and breaks down over time with the release of hydrogen sulfide and the formation of sulfurous and sulfuric acids. The activity of bottom hydrotherms and coastal unrest prevents the formation of colloidal sulfur sediment at the bottom of lakes. In the crater depressions at the bottom of the lakes of the Golovnin Caldera, sulfidization of its melt occurs simultaneously with the condensation of sulfur itself. Gravitational deposition of sulfides in the sulfur melt leads to their enrichment of the root parts of crater depressions, where pyrite ore bodies are formed in real time. Terrestrial sulfur deposits, together with the modified rocks overlying them, demonstrate the full profile of endogenous apical oxidation under gas-hydrothermal action: sulfur and sulfur-opal rocks up the section are replaced by gypsum-jarosite rocks and, further, by an “iron hat” of limonite-cemented breccias of the dome mantle. *Conclusions.* Observations, microstructure studies and molecular chemical modeling indicate the endogenous condensate origin of ore sulfur in the Golovnin Caldera and exclude its exogenous sedimentary genesis.

Keywords: native sulfur, sulfides, gas-hydrothermal process, ore formation, Golovnin Volcano

Funding information

The studies were carried out as part of the IGG UB RAS State assignment (state registration No. 124020400013-1) using the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS. The re-equipment and comprehensive development of the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for 2021-2023 (Agreement No. 075-15-2021-680)

Acknowledgements

The authors express their gratitude to D.A. Zamyatin, N.S. Chebykin, L.V. Leonova for consultations and assistance in working with a scanning electron microscope, V.I. Silaev for consultations on the mineralogy of sulfur deposits.

ВВЕДЕНИЕ

Термин “рудная сера” в контексте данной работы имеет три значения: 1) вид полезного ископаемого, 2) вмещающая среда для рудной сульфидной минерализации, 3) фактор рудообразования. Использование термина “рудная сера” в значении вмещающей среды для сульфидной минерализации связано с большой примесью сульфидов в составе самородной серы кальдерных озер вулкана Головнина, что обуславливает ее темно-серый, почти черный цвет. Третье, рудообразующее, значение этого термина определяется особенностями физико-химических свойств серы (Malyshev, Malysheva, 2022), которые имеют ключевое значение для формирования сульфидных, постсульфидных оксидных и собственно серных руд.

Спектр представлений о формировании вулканогенных месторождений самородной серы можно свести к двум доминирующим точкам зрения. По одной из них (Вулканические..., 1971) сера рассматривается как конечный продукт гидротермального рудообразующего процесса, другая (Виноградов, 1980; Аверьянов, 1981) основана на природном круговороте серы, при котором накопление ее промышленных концентраций происходит в водной среде. Применительно к вулканическим кратерным озерам обе точки зрения сходятся – сера здесь

имеет экзогенно-осадочное (коллоидное) происхождение и образуется вследствие взаимодействия вулканических газов между собой и с атмосферным кислородом в водной среде. Этот концентрат сохраняется по отношению ко всем вулканическим кратерным и термальным озерам (Delmelle, Bernard, 2015).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Кальдера Головнина (48.87° с. ш., 145.50° в. д.) – самый южный вулканический центр Курильских островов (рис. 1). Она образовалась ~38 тыс. лет назад (Брайцева и др., 1994) и в современном состоянии имеет диаметр около 6 км. В посткальдерный период вулканическая активность привела к образованию экструзивных куполов андезит-дацитового состава (Горшков, 1967). Четыре купола расположены внутри кальдеры и еще один – за ее пределами. Максимальная высота края кальдеры составляет 547 м. Дно кальдеры имеет небольшой уклон к северо-востоку, где расположено оз. Горячее (см. рис. 1). На оставшейся площади дна кальдеры выделяются четыре террасы (Федорченко, 1962): 0.5–1.0, 2.0–3.0, 4.0–5.0, 8.0–10.0 м. Четвертая терраса – самая большая. Она занимает всю юго-западную часть дна кальдеры, постепенно поднимаясь к центральным экструзивным

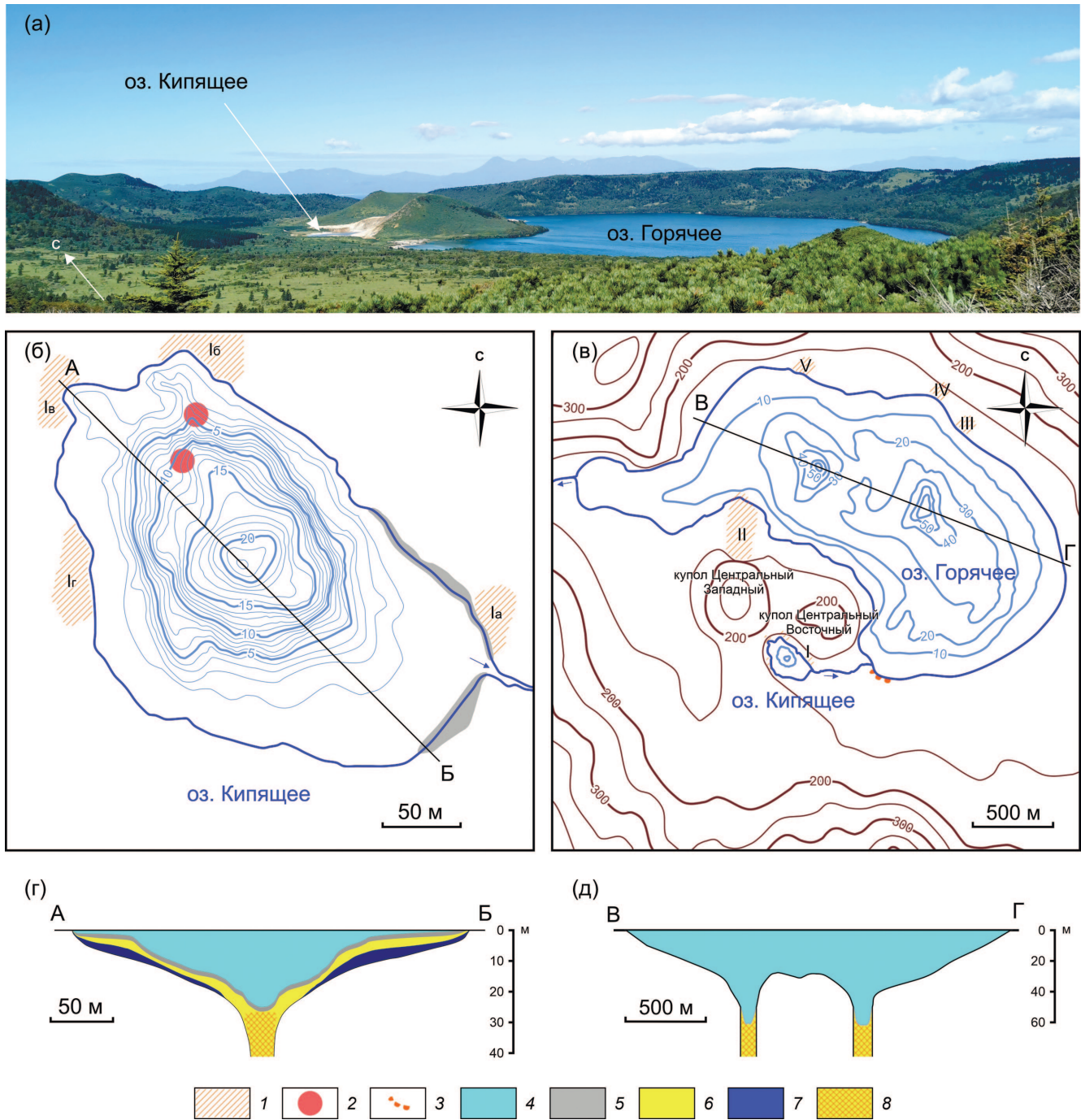


Рис. 1. Кальдера Головнина, вид с юго-востока, 25 сентября 2022 г. (а); оз. Кипящее, батиметрия по (Калачева и др., 2023) (б); (в) оз. Горячее, батиметрия по (Фазлуллин, Батоян, 1989); профиль и отложения оз. Кипящее (г); профиль оз. Горячее (д).

1 – наземные фумарольные поля: I – Центральное Восточное поле (I_а – юго-восточный участок, I_б – северный участок, I_в – северо-западный участок, I_г – западный участок), II – Центральное Западное поле, III – Черепаховое поле, IV – Набоковское поле, V – Безыманное поле; 2 – пенообразующие донные гидротермы по состоянию на 25 сентября 2022 г.; 3 – местоположение излиятий расплава серы в августе 1979 г.; 4 – вода вулканических озер; 5 – серые илы донных отложений оз. Кипящее и отложения серного песка на его берегах; 6 – желтые серные илы или серный расплав при T > 98°C; 7 – синие илы; 8 – сульфидизированный серный расплав.

Fig. 1. Golovnin Caldera, view from the southeast, September 25, 2022 (a); Kipyaschee Lake, bathymetry by (Kalacheva et al., 2023) (б); Goryachee Lake, bathymetry by (Fazlullin, Batoyan, 1989) (в); profile and deposits of Kipyaschee Lake (г); Goryachee Lake profile (д).

1 – ground fumarole fields: I – Central Eastern field (I_a – southeastern section, I_b – northern section, I_c – northwestern section, I_r – western section), II – Central Western field, III – Turtle field, IV – Nabokov field, V – Nameless field; 2 – foaming bottom hydrotherms as of September 25, 2022; 3 – location of sulfur melt effusions in August 1979; 4 – water of volcanic lakes; 5 – gray silts of Kipyaschee Lake bottom sediments and deposits of sulfur sand on its shores; 6 – yellow sulfur silts or sulfur melt at T > 98°C; 7 – blue silts; 8 – sulfidized sulfur melt.

куполам и внутренним стенам котловины кальдеры, где незаметно сливается с их склонами. Около 1300–1420 гг. н. э. в пределах четвертой террасы у южного подножия Центрально-Восточного купола произошло сильное извержение (Belousov et al., 2017). При этом образовался кратер шириной 350 м и глубиной 40 м, частично заполненный в настоящее время оз. Кипящее. Оба внутрикальдерных озера гидротермально активны. Их гидрохимия, баланс растворенных веществ и теплоотдача охарактеризованы в (Kalacheva et al., 2017; Калачева и др., 2023).

Оз. Горячее расположено на высоте около 128 м над уровнем моря и имеет площадь поверхности около 3.1 км² (Жарков, 2014). Озеро имеет сток в Охотское море по р. Озерная. Средняя глубина озера составляет около 20 м. В его западной и восточной частях находятся две кратерные воронки: западная (около 250 × 200 м, глубина 62 м) и восточная (200 × 150 м, глубина 60 м) (Козлов, Жарков, 2010). Обе имеют обширные газогидротермальные выходы. Вода в озере стратифицирована (Жарков, 2014) с разделением поверхностного слоя толщиной 10–12 м, имеющего температуру 17–18°C (в сентябре), и нижележащего слоя с температурой 8–9°C.

Оз. Кипящее занимает площадь около 4.6·10⁴ м² (Калачева и др., 2023), расположено на более высоком гипсометрическом уровне (~135 м) и имеет сток в оз. Горячее по ручью длиной около 400 м. Атмосферные осадки и приток поверхностных вод по нескольким мелким ручьям примерно соответствуют испарению с поверхности озера, поэтому объем стока из озера обеспечивается в основном деятельностью донных гидротерм (Kalacheva et al., 2017; Калачева и др., 2023). В 2015 г. дебит стока из озера оценивался величиной 0.093 м³с⁻¹ (Kalacheva et al., 2017), в 2021 г. – 0.120 м³с⁻¹ (Калачева и др., 2023).

Средняя температура воды на поверхности озера составляет 35–37°C. По всей поверхности озера наблюдается выделение пузырьков газа, главным образом СО₂ (5.2 т/сут) с примесью сероводорода до 7 об. % (Калачева и др., 2023). Основной газогидротермальный поток приурочен к глубоководной части озера (Жарков, 2014; Козлов, 2015). Восходящие гидротермальные потоки препятствуют накоплению здесь донных отложений (Вулканические..., 1971). Поэтому глубина озера нестабильна и зависит от текущей газогидротермальной активности. Глубина озера в середине прошлого века не

превышала 23 м (Вулканические..., 1971), к концу столетия она уменьшилась до 16 м (Козлов, Жарков, 2010), а сейчас снова увеличилась до 25 м (Калачева и др., 2023).

Вся территория оз. Кипящее относится к Центральному Восточному термальному полю (Жарков, 2014). На берегу озера есть несколько участков с горячими источниками и паровыми жерлами (см. рис. 1б, I_{a-r}). Наиболее активны юго-восточный и северный участки, где действуют кипящие котлы и мощные фумаролы. На северо-западном и западном участках активность ниже, газовых выходов немного, присутствуют термальные источники и небольшие холодные ручейки.

На берегах оз. Горячее также есть несколько термальных полей с паровыми жерлами, кипящими бассейнами, грязевыми бассейнами и горячими бурлящими источниками с низким расходом (см. рис. 1б). Из этих полей наиболее активно Центральное Западное (см. рис. 1, II). Его протяженность по береговой линии составляет около 200 м и около 250 м по направлению к Центральному Западному куполу с набором высоты до 40 м над уровнем озера. Современная газогидротермальная деятельность проявляется здесь на двух участках в нижней части поля и одном – в верхней. Она представлена парогазовыми выходами и термальными котлами, имеющими температуру от 90.0 до 102.5°C (Жарков, 2014).

На северо-восточном берегу оз. Горячее расположено Черепаховое термальное поле с размерами по гидротермально измененным породам примерно 45 м по береговой линии и до 60 м вглубь побережья. Температура гидротерм Черепахового поля достигает 80°C. Фумаролы имеют температуру до 98°C. В их составе доминирует СО₂, т. е. фактически они являются мофетами. В 250 м к северо-западу от Черепахового находится небольшое (30 × 30 м) Набоковское термальное поле. По данным (Жарков, 2014), здесь действуют четыре малодобитных угасающих гидротермальных источника с температурой 38–52°C. В 900 м западнее Набоковского поля находится примерно такое же по размерам Безымянное термальное поле. Газовые выходы здесь концентрируются на двух участках – непосредственно на берегу озера и в нескольких десятках метров от него. Вдоль небольшого ручья здесь действуют несколько “кипящих” грязевых котлов с температурой до 89°C, а также имеются многочисленные выходы газов с температурой около 100°C.

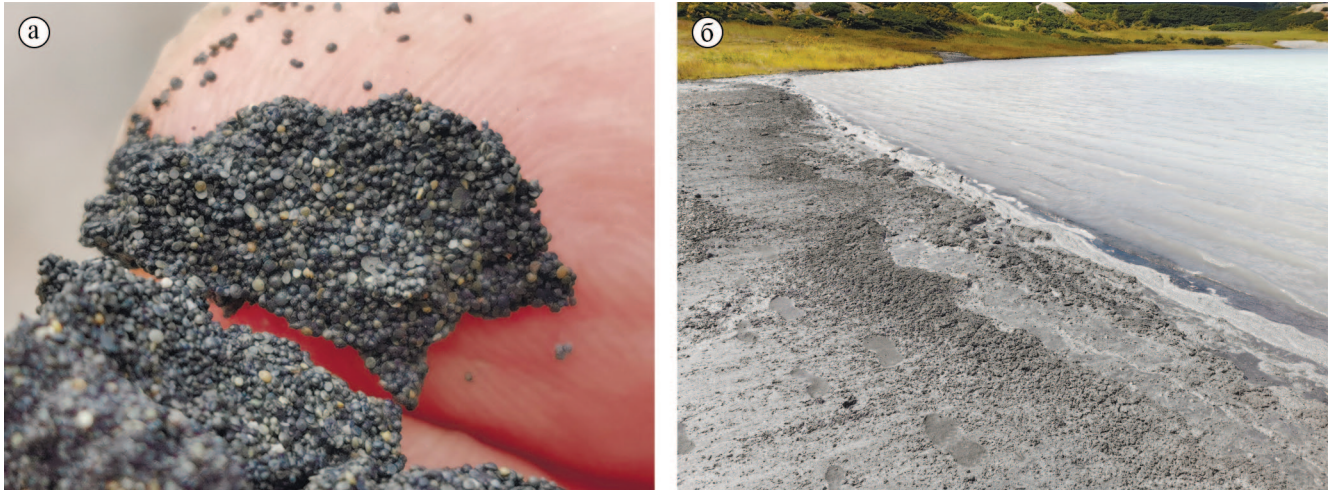


Рис. 2. Черный песок из шариков сульфидизированной серы (а) и перекрывающая его светло-серая пена (б), юго-восточный серный пляж озера Кипящее, 16 сентября 2021 г.

Fig. 2. Black sand made of sulfidized sulfur spherules (a) and light gray foam overlapping it (б), southeastern sulfur beach of Kipyashee Lake, September 16, 2021.

Основные запасы серы в кальдере Головнина связаны с донными отложениями оз. Кипящее и оцениваются в несколько десятков тысяч тонн (Вулканические..., 1971). Месторождение эксплуатировалось до 1945 г. путем непосредственного вычерпывания серных илов и выплавки из них серы. На юго-восточном берегу озера сохранились остатки котлов серноплавильного завода. Ручей, соединяющий оз. Кипящее с оз. Горячее, возможно, был искусственно углублен во время добычи серы до 1945 г. Несколько тысяч тонн серы содержится в пределах Центрально-Западного фумарольного поля, где также имеются следы эксплуатационных разработок.

Толщина отложений оз. Кипящее составляет около 9 м (Вулканические..., 1971). Нижняя часть отложений (до 4 м) сложена голубыми илами (см. рис. 1г). На них часто разделенные слоем мелких обломков андезита залегают желтые серные илы (содержание серы 20–25%). Серные илы состоят из тонкого чередования желтых слоев, более богатых серой, и серых слоев, состоящих в основном из опалово-каолининового материала. Толщина желтых илов достигает 4 м в прибрежных частях озера и уменьшается с увеличением глубины озера (и интенсивности восходящих газогидротермальных потоков). Это характерно и для всей осадочной толщи. Над желтым илом наслаиваются серые илы (до 1.5 м, содержание серы редко превышает 10%). Их темно-серый цвет обусловлен примесью сульфидов железа. Здесь распространен алузит (35–40%) (Зотов, 1967), также присутствуют каолинит, сера, опал, кварц, пирит, марказит и небольшая примесь (3%) обломочных плагиоклазов

и пироксенов. Отложения серного песка локально перекрывают серые илы вдоль берегов озера. Эти отложения имеют толщину 0.3–0.4 м и состоят из темно-серых шариков серы и их фрагментов размерами 0.2–2.0 мм (рис. 2).

В августе 1979 г. в кальдере Головнина произошли три излияния расплавленной серы (Мархинин, 1983). Первый эпизод, точное время которого неизвестно, имел место на берегу оз. Горячее в 60–70 м к востоку от устья ручья, вытекающего из оз. Кипящее (см. рис. 1в). Жидкая сера залила тонким (до 10 см) слоем участок песчано-пемзового пляжа размером 15 × 15 м. Второе излияние серы произошло в ночь с 18 на 19 августа 1979 г. у кромки воды оз. Горячее в 33 м к востоку от первого. Длина участка, покрытого серой, составляла 18 м, ширина – 10 м, местами языки излитой серы уходили под воду по дну озера на 1.5–2.0 м. Третий эпизод излияния серы наблюдался 26 августа 1979 г. в течение 2 ч 15 мин. Первоначально на берегу оз. Горячее в 51 м к востоку от места второго излияния на поверхности светлых песчано-пемзовых отложений озера появились отдельные темные пятна просачивающейся жидкой серы диаметром 2–10 см. Количество этих просачиваний постепенно увеличивалось и образовало на берегу озера практически сплошной покров протяженностью 20 м и шириной 8 м. Излияние серы сопровождалось интенсивным выделением диоксида серы по всей области просачивания. Местами на поверхности покрова появлялись небольшие воронки, в которых жидкая сера пузырилась под действием выделяющихся газов. Несколько потоков расплавленной серы стекли из области просачивания в озеро, продвинувшись по дну озера на расстоянии до 3 м.

ПОЛЕВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ

Собственные наблюдения получены во время посещений кальдеры вулкана 16 сентября 2021 г., 25 сентября 2022 г., 15 и 20 сентября 2023 г. 16 сентября 2021 г. уровень активности донных гидротерм оз. Кипящее был относительно низким. В первой половине дня стояла безветренная погода и детали дна озера просматривались в спокойной воде на расстоянии до 10 м от берега в юго-восточной части озера, т. е. там, где его глубина составляет 30–40 см (рис. 3). В этой прибрежной зоне наблюдалось повсеместное струйчатое выделение пузырьков газа из донных отложений. пляж серного песка к югу от протоки был практически полностью покрыт с поверхности слоем серой пены, источник которой в то время был неясен.

Уровень активности глубоких гидротермальных источников был относительно высоким во время посещения озера 25 сентября 2022 г. (рис. 4), когда наблюдался почти непрерывный выброс хлопьев светло-серой пены из двух районов в северной части озера. Эти участки выделялись на общем фоне озерной воды более темным цветом и соответствовали по положению (см. рис. 1б) северному склону дна озера. Из одной области, более удаленной от берегов озера, пена выделялась непрерывно и, смещаясь по течению к протоке, формировала пенную дорожку. Часть пены при перемещении размывалась озерной водой и достигала берега или стекала в протоку в виде грязной струи. Оставшиеся хлопья формировали пенные отложения на прибрежном песке или уносились по протоке в оз. Горячее, растворяясь уже там. Из второй



Рис. 3. Юго-восточная прибрежная зона оз. Кипящее, 16 сентября 2021 г.

Fig. 3. Southeastern coastal zone of Kipyashee Lake, September 16, 2021.



Рис. 4. Пенный след на поверхности озера Кипящее, 25 сентября 2022 г. Вид с юго-востока.

Fig. 4. Foam track on the surface of Kipyashee Lake, September 25, 2022. View from the southeast.

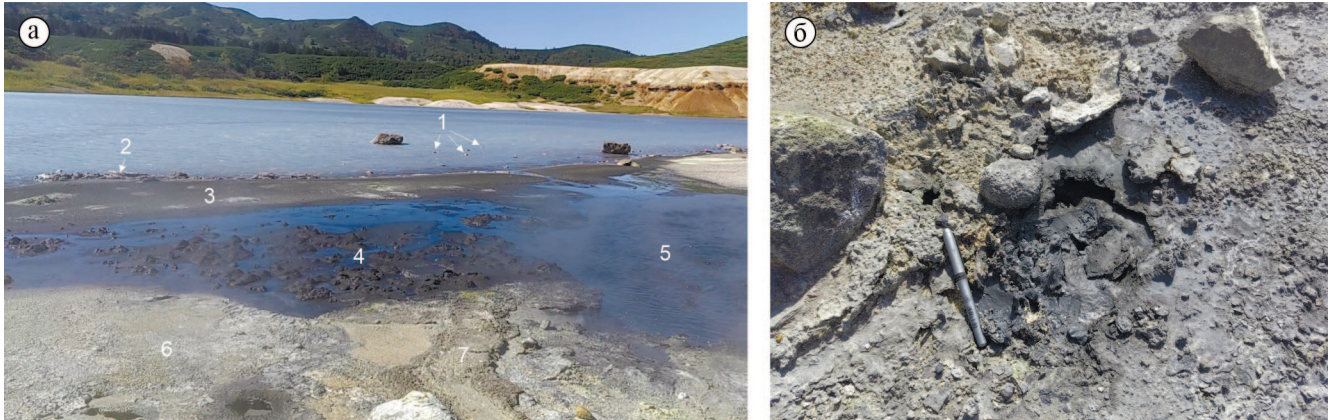


Рис. 5. Вид на оз. Кипящее со стороны юго-восточного термального участка Центрального Восточного фумарольного поля (а) и свежее выделение на этом участке геля кремниевой кислоты (б), 25 сентября 2022 г.

1 – проплывающие вдоль берега хлопья серой пены; 2 – скопления пены на берегу озера; 3 – песчаный пляж из отложенной шариковой серы; 4 – “Чёртова сковорода” (песчаные отложения, через которые пробиваются парогазовые струи); 5 – большой грязевой котел; 6 – покров из кремнистых отложений; 7 – свежий кремнистый поток.

Fig. 5. View of Kipyashee Lake from the southeastern thermal area of the Central Eastern fumarole field (a) and the fresh release of silicic acid gel in this area (b), September 25, 2022.

1 – gray foam flakes floating along the shore; 2 – foam accumulations on the lake shore; 3 – a sandy beach made of sulfur spherule deposits; 4 – “Devil’s frying pan” (sandy sediments through which steam-gas jets make their way); 5 – a large mud boiler; 6 – a cover of siliceous deposits; 7 – a fresh siliceous flow.

области, расположенной ближе к северо-восточному берегу озера, пена выделялась дискретно, но более крупными и пышными хлопьями. Они сносились течением вдоль северо-восточного побережья (рис. 5а, 1) и накапливалась на нем (рис. 5а, 2).

Во время обоих посещений кальдеры в 2023 г. серая пена на юго-восточном пляже оз. Кипящее практически отсутствовала. Движущаяся из центральной части озера пена формировала многочисленные пенные дорожки по направлению к северо-восточному побережью (рис. 6а), где на отмели происходило накопление пенных отложений (рис. 6б). Пенообразование наблюдалось вокруг донных гидротерм вдоль всего северо-восточного побережья озера, однако наиболее интенсивно оно происходило в северной части озера (рис. 6в–г), непосредственно примыкающей к северному термальному участку (см. рис. 1б, I₆).

Кроме поступающей из озерных глубин серой пены на “Чёртовой сковороде”, расположенной в пределах юго-восточного термального участка, происходит образование черной гидротермальной пены (см. рис. 5а, 4). Эта пена образуется из обводненных озерных отложений под воздействием восходящих парогазовых струй и формирует многочисленные холмики над центрами парогазовой активности. При повышении уровня термальных вод на участке пена нередко сносится в оз. Кипящее и далее по протоке в оз. Горячее.

Помимо этого, на щите кремнистых пород (см. рис. 5а, б), частично покрывающих термальный

участок, было обнаружено свежее выделение гидротермальной “грязи” темно-серого, почти черного, цвета и однородной консистенции (см. рис. 5б). Как впоследствии было установлено (см. следующий раздел), эта грязь представляла собой гель кремниевой кислоты. Впервые силикагель был описан в отложениях Черепахового фумарольного поля (см. рис. 1в, III) как сметаноподобная студенистая масса, превращающаяся при высыхании в мелоподобный порошок (силикагель) (Набоко, Сильниченко, 1957). Дальнейшее обезвоживание силикагеля приводит к образованию опала. Черный цвет геля и светло-серый цвет силикагеля в нашем случае обусловлен присутствием в его составе рудных компонентов – самородной серы и сульфидов.

Весь щит кремнистых пород термального участка состоит из подобных выделений и формируется в реальном времени. По крайней мере, свежий поток кремнистого материала с характерными бортовыми валами (см. рис. 5а, 7) образовался в период между нашими посещениями вулкана в 2021 и 2022 гг., а в 2023 г. он уже был частично перекрыт делювиальными отложениями с верхних склонов термального участка и прилегающей части Центрального Восточного купола. Многочисленные натеки кремнистого материала окружают отлагающие серу фумаролы (рис. 7а). Сами серосодержащие породы, как правило, покрыты корочками кремнистого материала (рис. 7б, в) с тонкими текстурами течения и смятия, напоминающими в миниатюре текстуры канатных лав. Эти кремни-

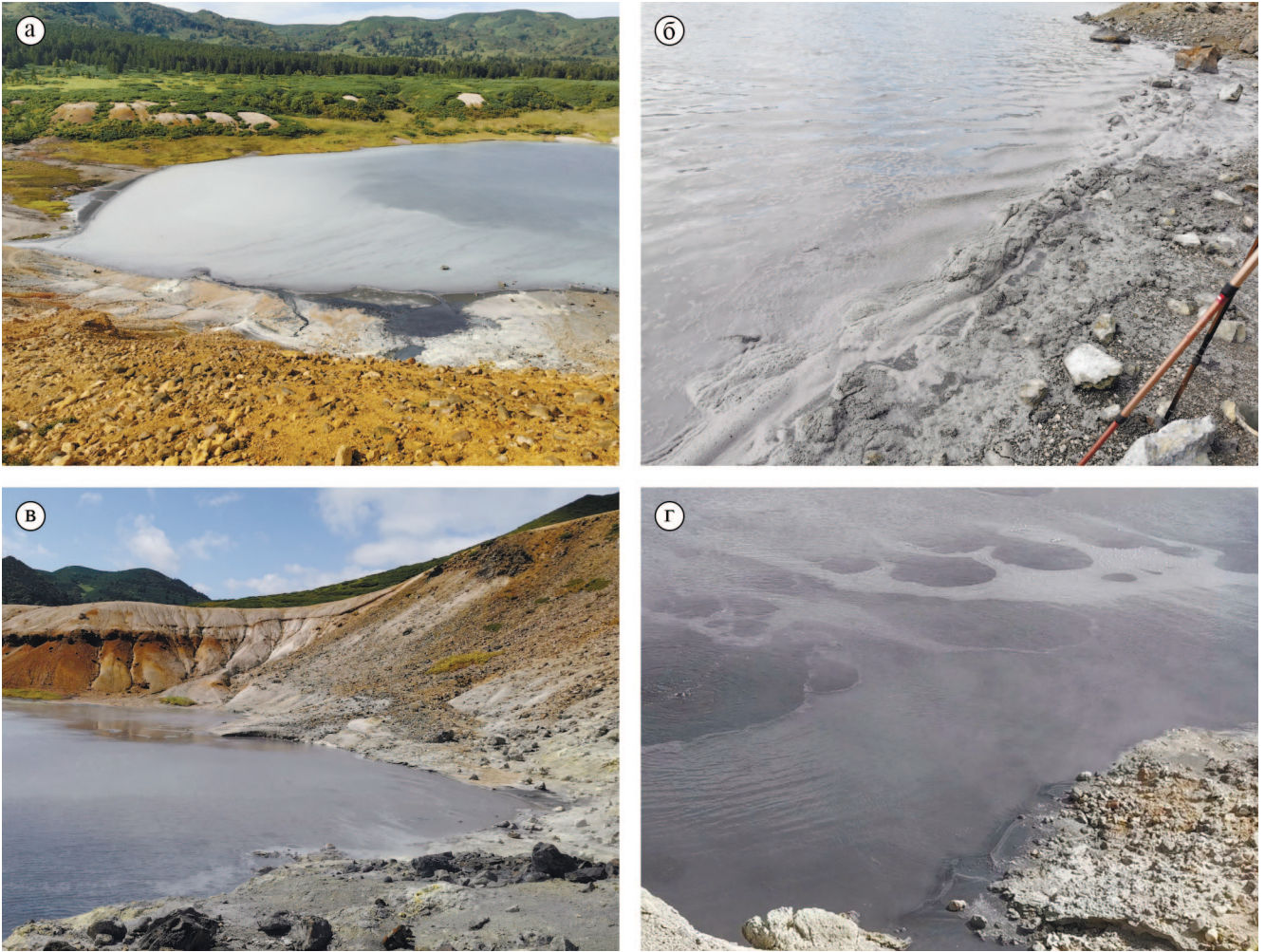


Рис. 6. Пенообразование в донных гидротермах оз. Кипящее в сентябре 2023 г.

а – многочисленные пенные дорожки от центральной части озера в направлении его северо-восточного берега, вид с севера, 20 сентября 2023 г.; б – отложения серой пены на северо-восточном побережье оз. Кипящее, 15 сентября 2023 г.; в, г – пенообразование в донных гидротермах у северного побережья оз. Кипящее, 15 сентября 2023 г.

Fig. 6. Foaming in the bottom hydrothermal vents of Kipyaschee Lake in September 2023.

а – numerous foam jets from the central part of Kipyaschee Lake in the direction of its northeastern beach, view from the north, September 20, 2023; б – gray foam deposits on the northeastern coast of Kipyaschee Lake, September 15, 2023; в, г – foaming around bottom hydrothermal vents off the northern coast of Kipyaschee Lake, September 15, 2023.

стые корочки покрыты многочисленными порами, полуразрушенными пузырьковыми полостями и пронизаны каналами, что в целом свидетельствует о газовой активности при их формировании. Аналогичные соотношения между кремнистыми и серосодержащими наземными отложениями наблюдаются и на северном участке (см. рис. 16, I₆) Центрального Восточного термального поля.

На южных склонах Центрального Восточного купола, примыкающих к северо-восточному побережью оз. Кипящее, а также в обрывах вытекающей из озера протоки встречаются блоки красно-коричневых пород. Они состоят из плохо окатанных и угловатых несортированных обломков ан-

дезито-дацитов в песчано-гравийном наполнителе, сцементированном гидроксидами железа. Аналогичные породы обнажаются в обрывах северо-западного побережья озера (рис. 8). Здесь они детально описаны (Федорченко, 1962), но ошибочно отождествлены как озерные отложения. Крутые углы падения (30° по (Федорченко, 1962), до 45° по нашим наблюдениям, см. рис. 8б) как сцементированных пород, так и подстилающих их рыхлых отложений, ориентированность восстания пород примерно на центр оз. Кипящее, отсутствие сортировки обломочного материала с размерами от песчано-гравийной фракции до мелких валунов (см. рис. 8в) позволяют отождествить эти отложе-



Рис. 7. Желтые отложения серы (а) в газовых выходах и покрывающие серосодержащие породы корочки кремнистого материала (б, в), юго-восточный участок Центрального Восточного термального поля, 15 сентября 2023 г.

Fig. 7. Yellow sulfur deposits (a) in gas outlets and crusts of siliceous material covering sulfur-containing rocks (б, в), southeastern section of the Central Eastern Thermal Field, September 15, 2023.

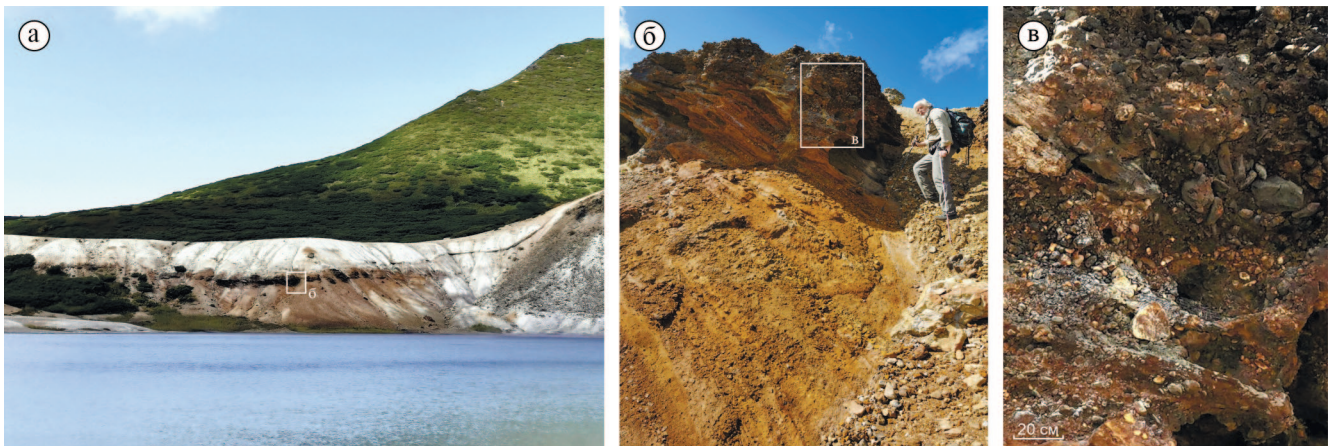


Рис. 8. Остатки купольной мантии той части Центрального Восточного купола, которая была уничтожена в извержении, образовавшем воронку оз. Кипящее.

Пояснения см. в тексте.

Fig. 8. The remains of the dome mantle of that part of Central Eastern Dome, which was destroyed in the eruption that formed the crater of Kipyashee Lake.

For explanations, see the text.

ния с остатками мантии той части Центрального Восточного купола, которая была уничтожена при формировании воронки оз. Кипящее. Окатанность части обломков в этих породах обусловлена пластичностью пирокластического материала в момент их формирования, тогда как цементация обломков гидроксидами железа произошла под воздействием газогидротермального процесса.

Отложения серы на Центральном Западном термальном поле приурочены к участкам современной фумарольной деятельности и представлены холмами новообразованной эксгалиационной минерализации (рис. 9). Наиболее активна фумарольная деятельность на верхнем участке термального поля (см. рис. 9а). Здесь находится крупная воронка с интенсивно парящим и клокочущим



Рис. 9. Отложения серы на Центральном Западном термальном поле.

Пояснения см. в тексте.

Fig. 9. Sulfur deposits in the Central Western thermal field.

For explanations, see the text.

газогидротермальным выходом. Окружающие ее глыбовые осыпи с северного склона Центрального Западного купола полностью или частично перекрыты новообразованным веществом, сквозь которое происходит как непрерывное выделение

ювенильных газов в виде площадных просачиваний и парения на поверхности, так и интенсивное газовыделение по отверстиям и трещинам в новообразованном материале. Вокруг наиболее активных газовых выходов происходит осаждение

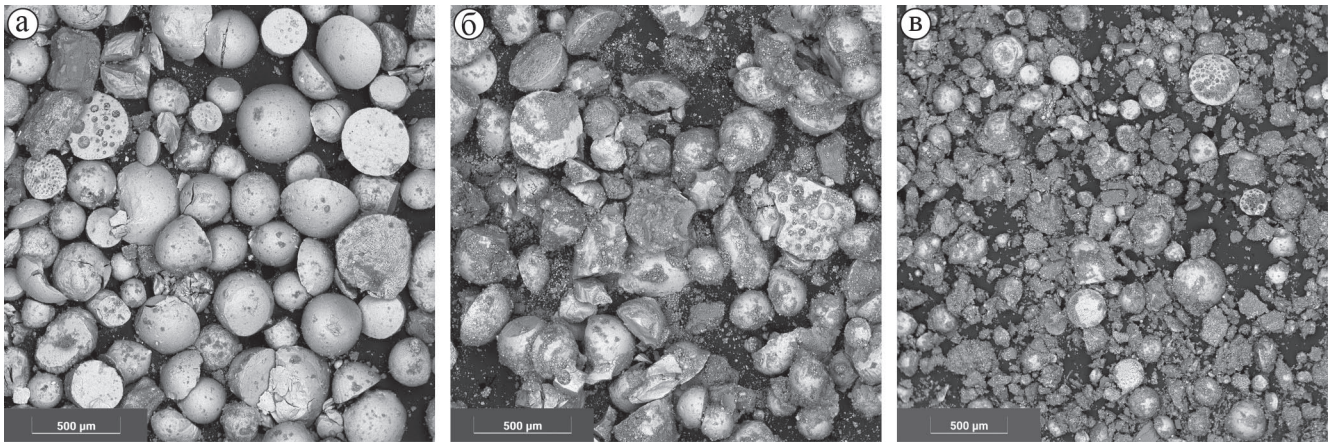


Рис. 10. Серный песок (а) и светло-серая пена (б) с юго-восточного пляжа оз. Кипящее (см. рис. 2), серая пена (в) из крупных хлопьев с северо-восточного пляжа (см. рис. 5, 2).

BSE-фотографии вещества в естественном состоянии после высыхания.

Fig. 10. Sulfur sand and (a) and light gray foam (б) from the southeastern beach of Kipyaschee Lake (see Fig. 2), gray foam (в) from large flakes from the northeastern beach (see Fig. 5, 2).

BSE-photos of the substance in its natural state after drying.

ярко-желтого конденсата серы (сульфурита) прямо из газового потока (см. рис. 9д). На участках менее активного просачивания поверхность эксгалационного материала повсеместно покрыта светло-серой корочкой новообразованного опала, из-под которой ярко-желтая самородная сера обнажается только на участках растрескивания и локального разрушения (см. рис. 9е, ж). Некоторые крупные холмы окаймлены зонами газового просачивания только по периметру, тогда как их вершинные части обогащены гидроксидами железа и имеют красно-коричневый цвет (см. рис. 9а, в центре).

На нижних участках Центрального Западного термального поля холмистый рельеф новообразованного эксгалационного материала на общем фоне более пологих склонов выражен более отчетливо (см. рис. 9б). Отдельные холмы здесь достигают 4 м в высоту (см. рис. 9г). Поверхностная кремнистая корочка на их склонах демонстрирует многочисленные признаки стекания. В разрезе холмов по руслам временных водотоков проявляется слоистость (см. рис. 9в) с чередованием слоев, обогащенных серой или опалом. Вероятно, что эта слоистость отражает сезонную цикличность воздействия атмосферных осадков на вещество эксгалационных холмов – в период весеннего снеготаяния и летне-осенних дождей поверхность холмов частично разрушается и обогащается пролювиально-делювиальными кремнистыми отложениями, тогда как в зимний период происходит спокойное накопление новообразованного эксгалационного материала.

МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Микроструктурные исследования выполнены в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS с приставками ЭДС и ДОРЭ INCA Energy350X-Max50 и NordlysNano (Oxford Instruments). При этом исследовалась как поверхность образцов, так и их поперечные сечения. В последнем случае использовались аншлифы образцов в эпоксидной смоле (шашки).

Изучение серой пены показало, что ее вещество состоит в основном из сферических шариков серы и их фрагментов, аналогичных содержащимся в серном песке (рис. 10). Главное различие между ними – присутствие в пене глинистого материала (рис. 11–13), обусловившего как само пенообразование при прохождении газов сквозь водную среду, так и временную плавучесть пенных хлопьев. В веществе серой пены кроме серных шариков присутствует опал, алуни́т, гидротермально измененные породообразующие минералы (пироксены, плагиоклазы), сера-алуни́т-каолинитовые фрагменты, вероятно, донных отложений (см. рис. 11г). Практически на всех серных шариках из вещества серой пены присутствуют остатки пенообразующего вещества (см. рис. 11). Помимо серных шариков в веществе серой пены имеются небольшие (порядка 0.05 мм) преимущественно сульфидные сферические образования (см. рис. 11к–м), в которых самородная сера либо отсутствует, либо содержится в незначительном количестве. Также в веществе серой пены распространены комплекс-

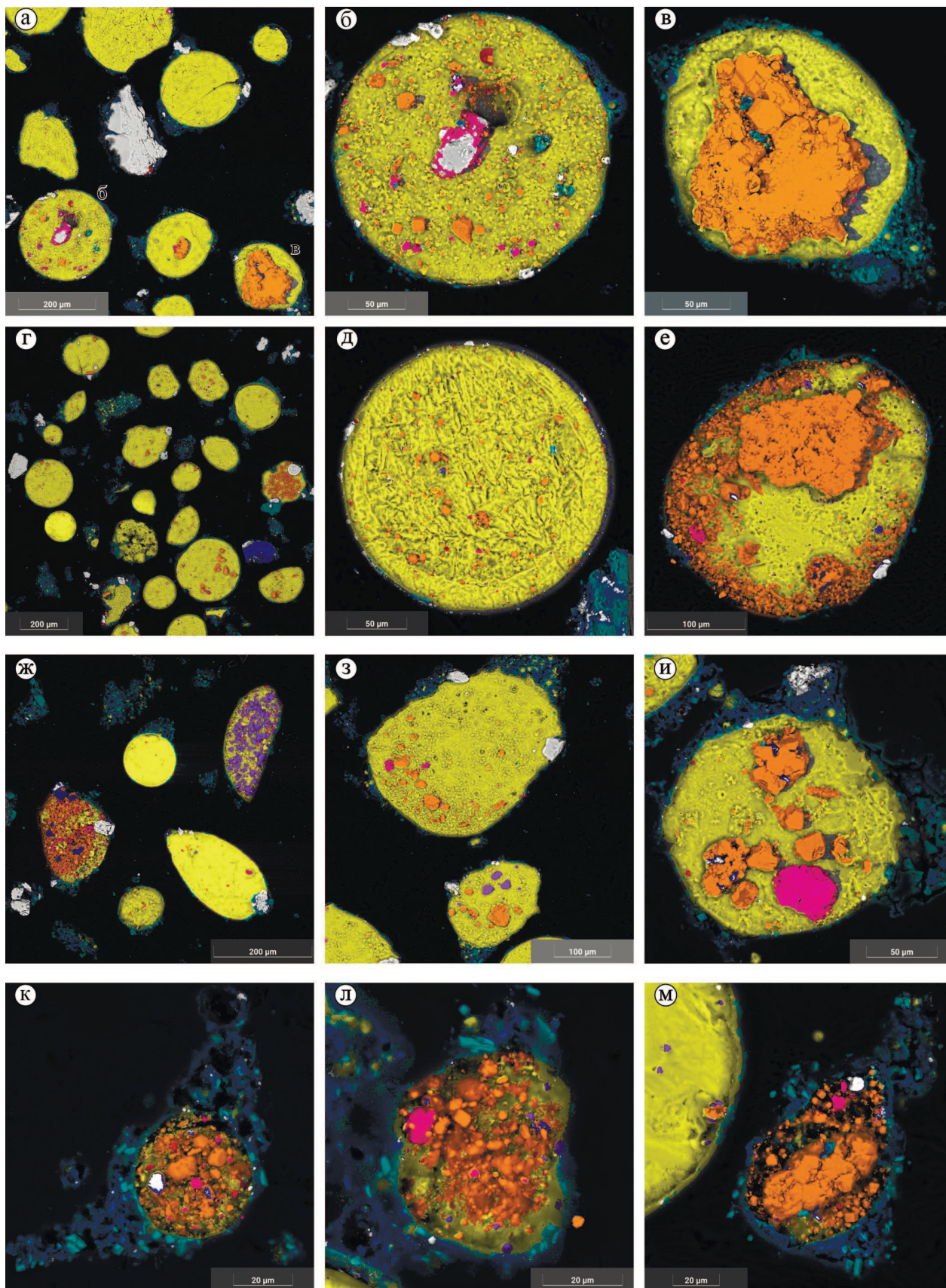


Рис. 11. Микроструктура высушенного вещества серой пены в аншлифе с расшифровкой состава пород по данным спектрального сканирования.

Здесь и на рис. 12, 13, 15–18 условные цвета: желтый – самородная сера; оранжевый – сульфид железа (пирит, марказит); малиновый – сульфид цинка (сфалерит); фиолетовый – сульфид мышьяка (аурипигмент); красный – диоксид титана (рутил); оттенки серого – диоксид кремния (опал); голубой – алунит; светло-синий – алюмосиликаты (каолинит), темно-синий – силикаты. Остальные пояснения см. в тексте.

Fig. 11. The microstructure of the dried substance of gray foam in an anshlyph with the decoding of the composition of rocks according to spectral scanning data.

Here and in Fig. 12, 13, 15–18 conditional colors: yellow – native sulfur; orange – iron sulfide (pyrite, marcasite); crimson – zinc sulfide (sphalerite); purple – arsenic sulfide (auripigment); red – titanium dioxide (rutile); shades of gray – silicon dioxide (opal); blue – alunite; light blue – aluminosilicates (kaolinite); dark blue – silicates. For further explanations, see the text.

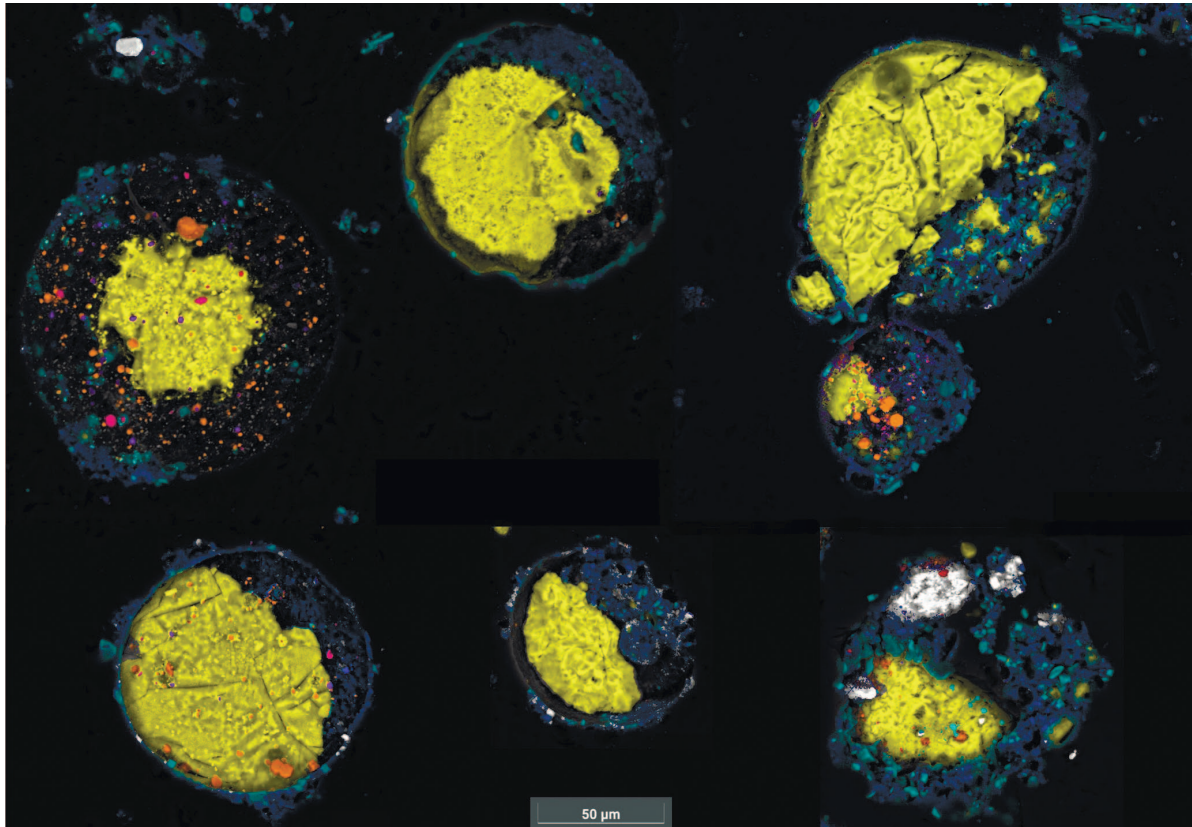


Рис. 12. Комплексные полиминеральные сферические образования в веществе серой пены.

Fig. 12. Complex polymineral spherical aggregates in gray foam substance.

ные полиминеральные сферические агрегаты (см. рис. 12), в которых фрагмент самородной серы либо занимает центральную часть сферы, либо дополняется до полной сферы смесью из алунит-каолинитового материала иногда с примесью сульфидов и опала. В прибойном серном песке такие агрегаты практически отсутствуют.

У некоторых серных шариков приповерхностный слой менее раскристаллизован по сравнению с центральной частью, т. е. имеются признаки поверхностной закалки (см. рис. 11д). Обычны незавершенные контракционные трещины (см. рис. 10а, б; 11а; 14 и др.), которые, скорее всего, ответственны за присутствие в серном песке полусфер и бо-

лее мелких фрагментов. Крупные центральные полости в серных шариках практически отсутствуют. Единственное обнаруженное в аншлифах исключение представлено на рис. 13е. В то же время вполне обычны экземпляры серных шариков с многочисленными небольшими сферическими полостями (см. рис. 10; 13а; 15). Серные шарики различаются по концентрации сульфидной минерализации. В качестве примера максимальной сульфидизации можно привести два шарика на рис. 11в и 13д. В первом шарике самородная сера лишь обрамляет крупный (до 0.18 мм) вкрапленник сульфида железа, придавая совместно агрегату сферическую форму. Во втором – вкрапленник суль-

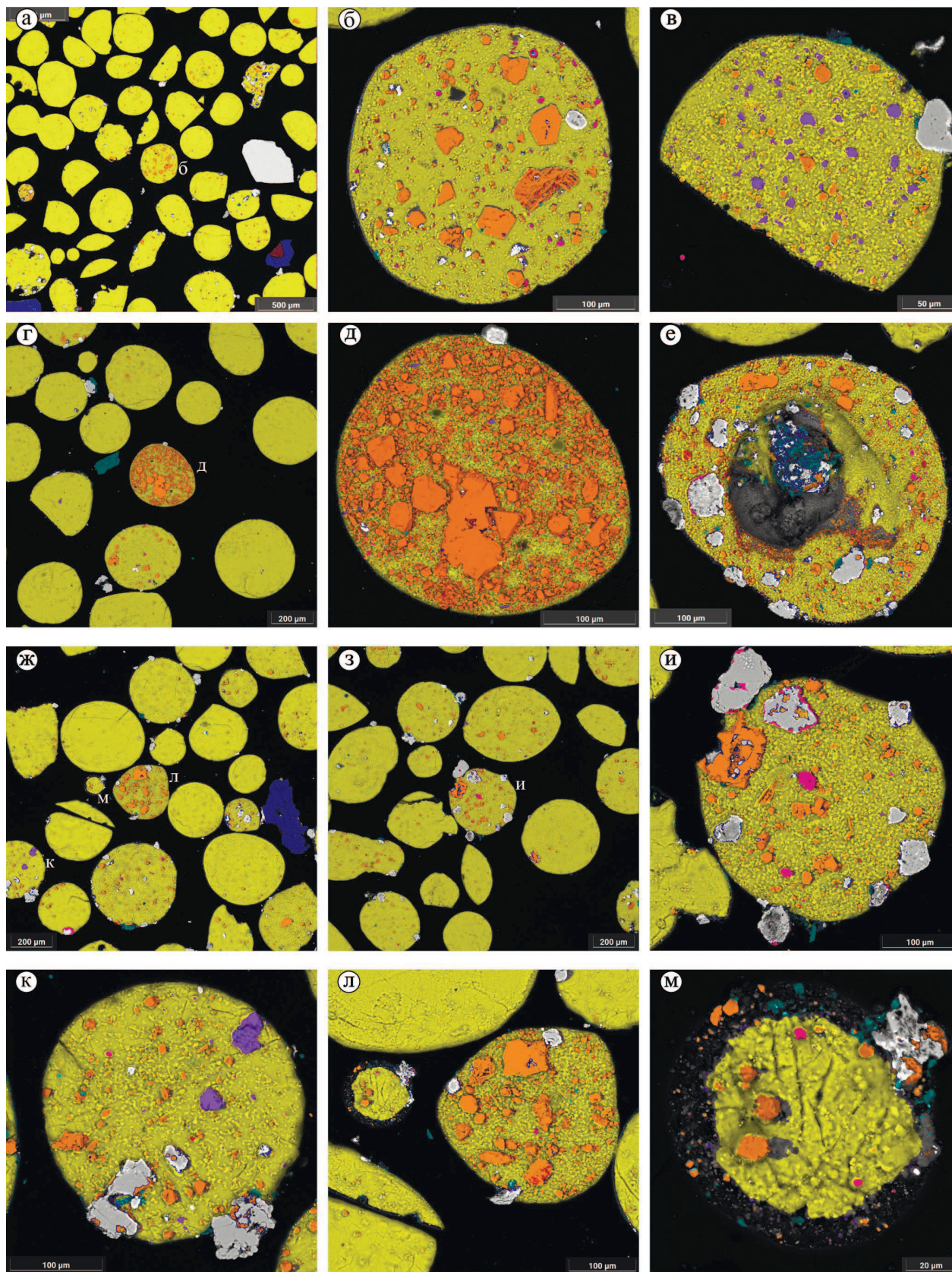


Рис. 13. Микроструктура прибойного серного песка в аншлифе.

Fig. 13. Microstructure of surf sulfur sand in the anschlyphs.

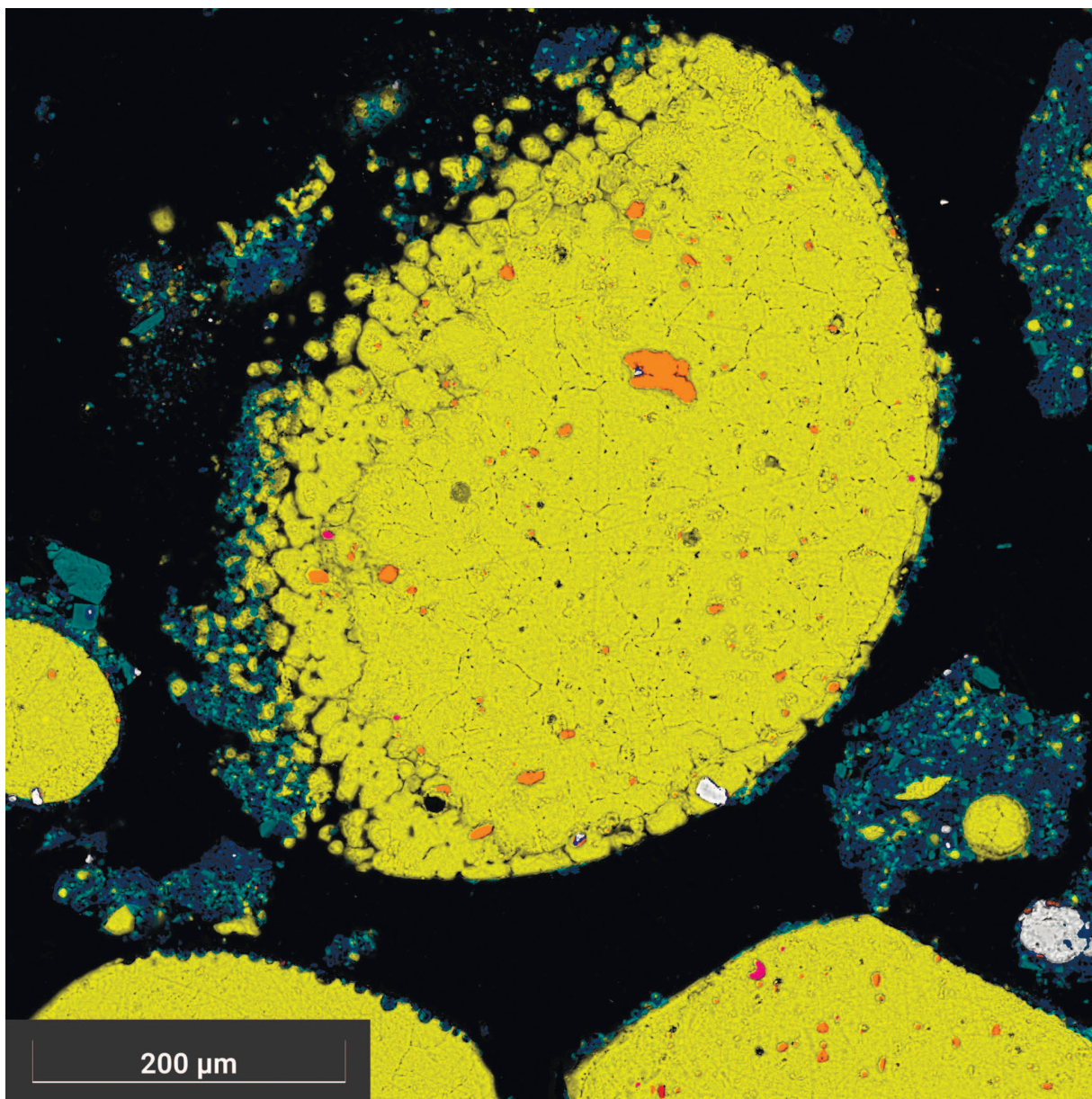


Рис. 14. Разрушение шарика серы под воздействием внутренних напряжений.

Fig. 14. Destruction of the sulfur spherule under the influence of internal stresses.

фида железа неправильной формы настолько тесно соседствует с небольшими и мелкими вкраплениями, что более правильно говорить о сульфидном агрегате, в котором самородная сера является цементирующим и формообразующим фактором. В ближайшем окружении этих шариков сульфидная минерализация либо развита не столь значительно, либо практически отсутствует.

Аналогичные или близкие по концентрации сульфидов агрегаты достаточно распространены (см. рис. 11е, ж, к–м; 13в, л). При этом наиболее мелкая сульфидная вкрапленность выделяется

по яркости в потоке обратноотраженных электронов, но остается нераспознанной при сканировании из-за доминирующего спектра самородной серы в смежных областях. Это создает впечатление кажущейся зернистости самородной серы в некоторых шариках, насыщенных мелкой сульфидной вкрапленностью (см. рис. 11б, з; 13б, в, и–л).

Кроме концентрации сульфидов серные шарики различаются по металлической специализации. В целом в сульфидной вкрапленности широко распространены сульфиды железа, обычные сульфиды цинка и мышьяка, в нескольких случаях отме-

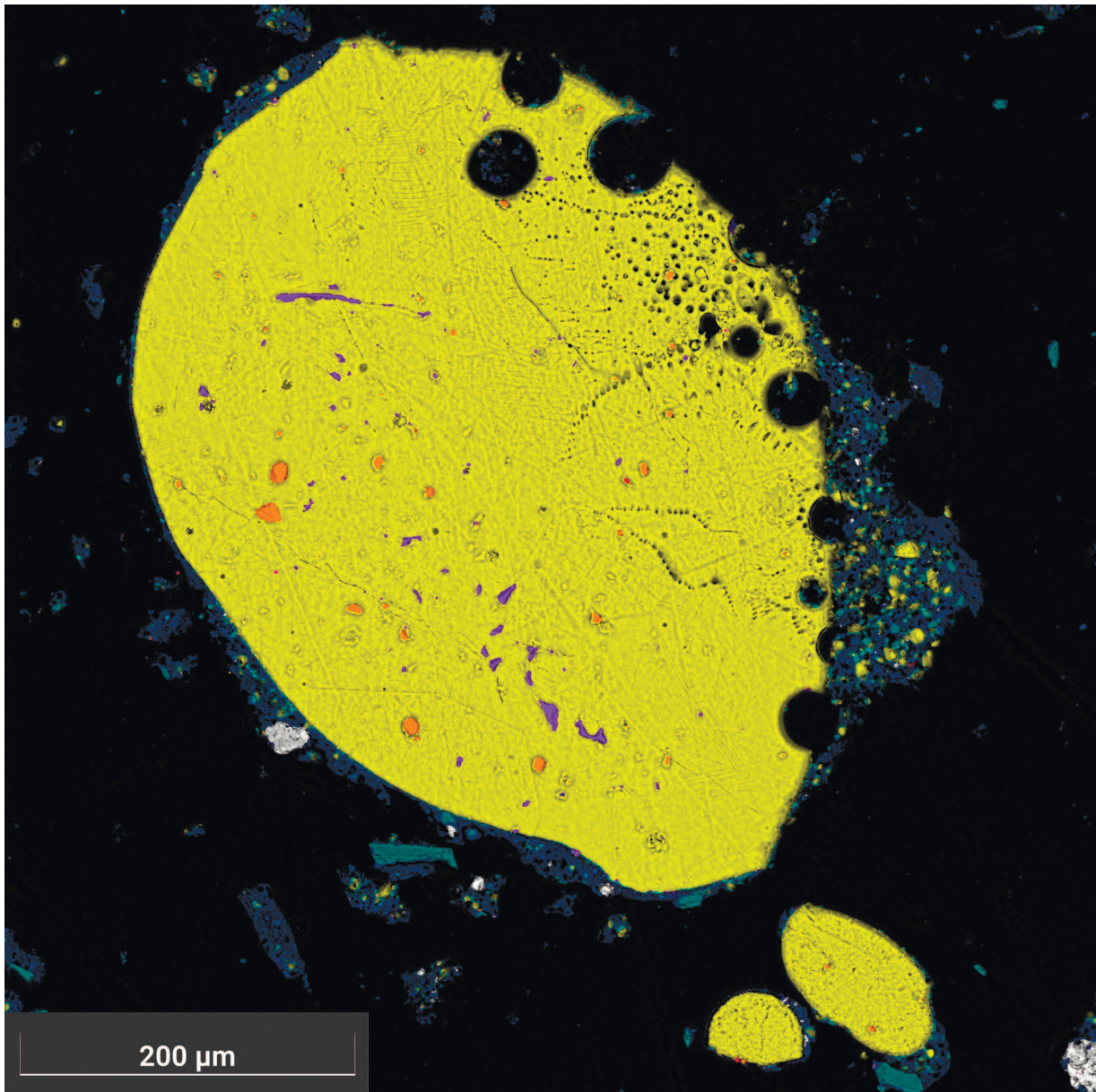


Рис. 15. Шарик серы с двумя уровнями пористости.

Fig. 15. Sulfur spherule with two levels of porosity.

чено присутствие сульфида свинца. В отдельных шариках, как правило, также доминируют сульфиды железа, но в некоторых случаях в сопоставимых или больших количествах присутствует вкрапленность аурипигмента (см. рис. 11ж; 13в). Обычны серные шарики с парной металлической специализацией: сульфиды железа + сфалерит (см. рис. 11б, з, и; 13и, м) или сульфиды железа + аурипигмент (см. рис. 11з; 13в, к). Иногда, но довольно редко, сульфиды всех трех металлов встречаются совместно (см. рис. 11л). В пределах некоторых вкрапленников сульфида железа (предположитель-

но, марказит) присутствуют выделения диоксида титана (см. рис. 13б, л).

В свою очередь, сульфид цинка иногда тесно ассоциирует с опалом, образуя на его поверхности каемочки обрастания и включения внутри (см. рис. 11б; 13и). Присутствие многочисленных включений опала (см. рис. 11б; 13б, е, и, к) или их полное отсутствие представляет собой третий фактор различия в минерализации серных шариков.

Некоторые агрегаты сульфида железа и диоксида титана образуют друзоподобные сростания одновременно образовавшихся минералов и выгля-

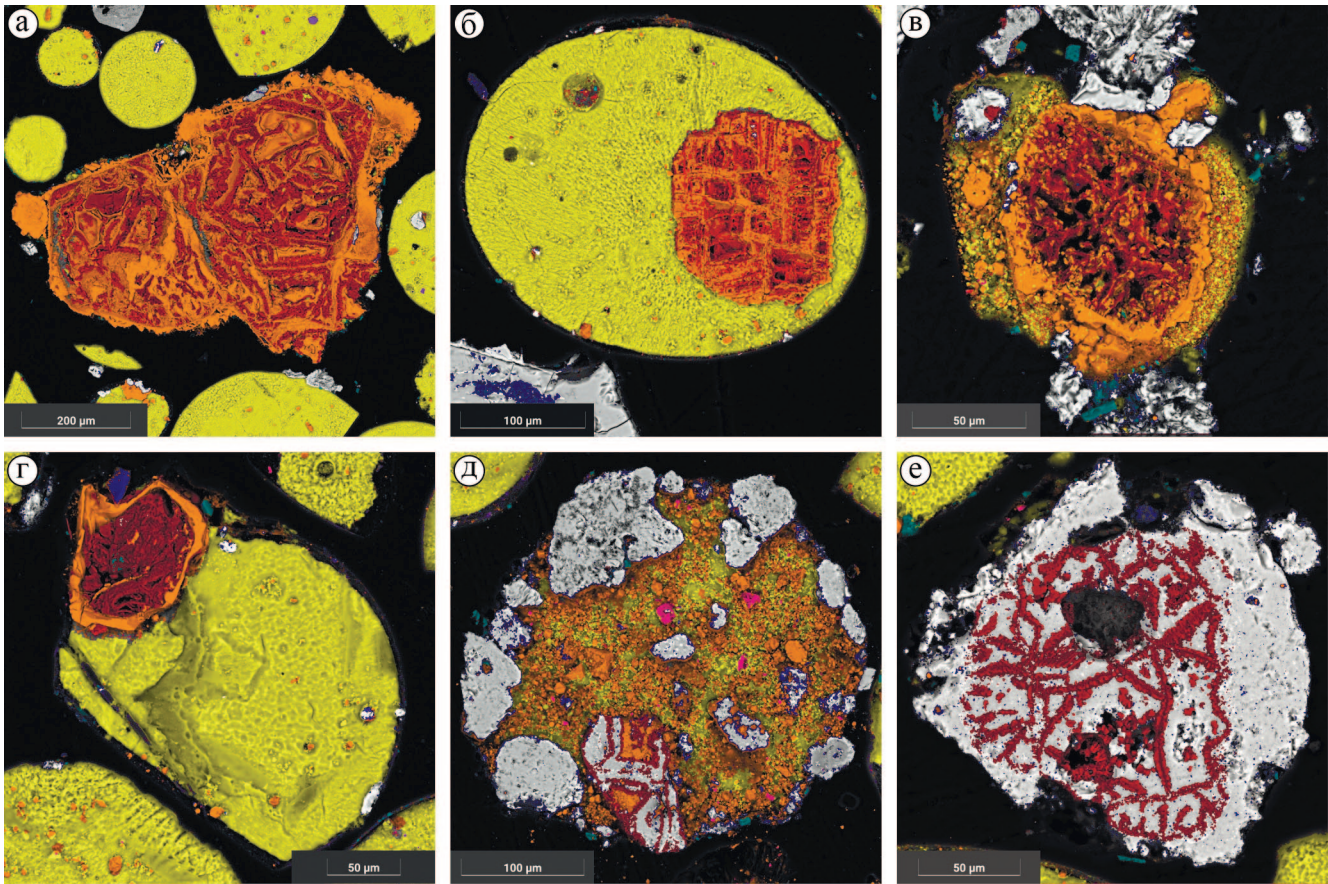


Рис. 16. Парагенезис минералов самородной серы, дисульфида железа, диоксида титана и кремнезема.

Fig. 16. Paragenesis of minerals of native sulfur, iron disulfide, titanium dioxide and silica.

дят как “бутоны роз” (рис. 16а–г). Встречаются совместные агрегаты минералов сульфида железа, диоксида титана и кремнезема (рис. 16д), а также ажурные прорастания диоксида титана в кремнеземе. Все это свидетельствует о сингенетичности образования минералов перечисленных веществ в условиях, близких к условиям формирования самой самородной серы.

Черная гидротермальна пена (рис. 17) состоит в основном из алуни-каолининовой смеси. В незначительном количестве в ней присутствует чистая самородная сера, а также редкие зерна опала, диоксида титана и сульфида железа иногда с примесью сульфида мышьяка. По описанию (Зотов, 1967), эта пена соответствует донным отложениям оз. Кипящее, а также пенообразующему материалу в составе серной пены (см. рис. 11, 12, 14, 15).

Черный гель кремниевой кислоты после отбора претерпел коагуляцию с образованием силикагелевых комочков, с потерей воды уменьшавшихся в размере. Образовавшийся светло-серый порошок на 60–70% состоит из новообразованного опала (рис. 18), часто с включениями сульфида железа.

Распространены зерна самородной серы, как чистой, так и насыщенной сульфидами железа вплоть до наличия чисто сульфидных зерен. В незначительном количестве присутствуют зерна алюмосиликата (шабазит), а также редкие зерна алуни-та и очень мелкие выделения диоксида титана.

ПРОБЛЕМА КОЛЛОИДНОЙ СЕРЫ

Коллоидная сера занимает центральное положение в концепции хемогенно-осадочного генезиса самородной серы вулканических озер (Набоко, 1958, 1959; Delmelle, Bernard, 2015; Mora Amador et al., 2019). “Сера образуется, вероятно, в результате окисления сероводорода. Также она может возникнуть из сернистой кислоты при реакции ее с сероводородом. Во всех случаях образуется коллоидная сера. В коллоидных растворах вокруг газовых пузырьков и твердых илистых частиц образовывались сферические стяжения, которые частично осаждались на дно с образованием серных илов, а частично выносились газами на поверхность в виде серной пены” (Набоко, 1959, с. 100–102). На по-

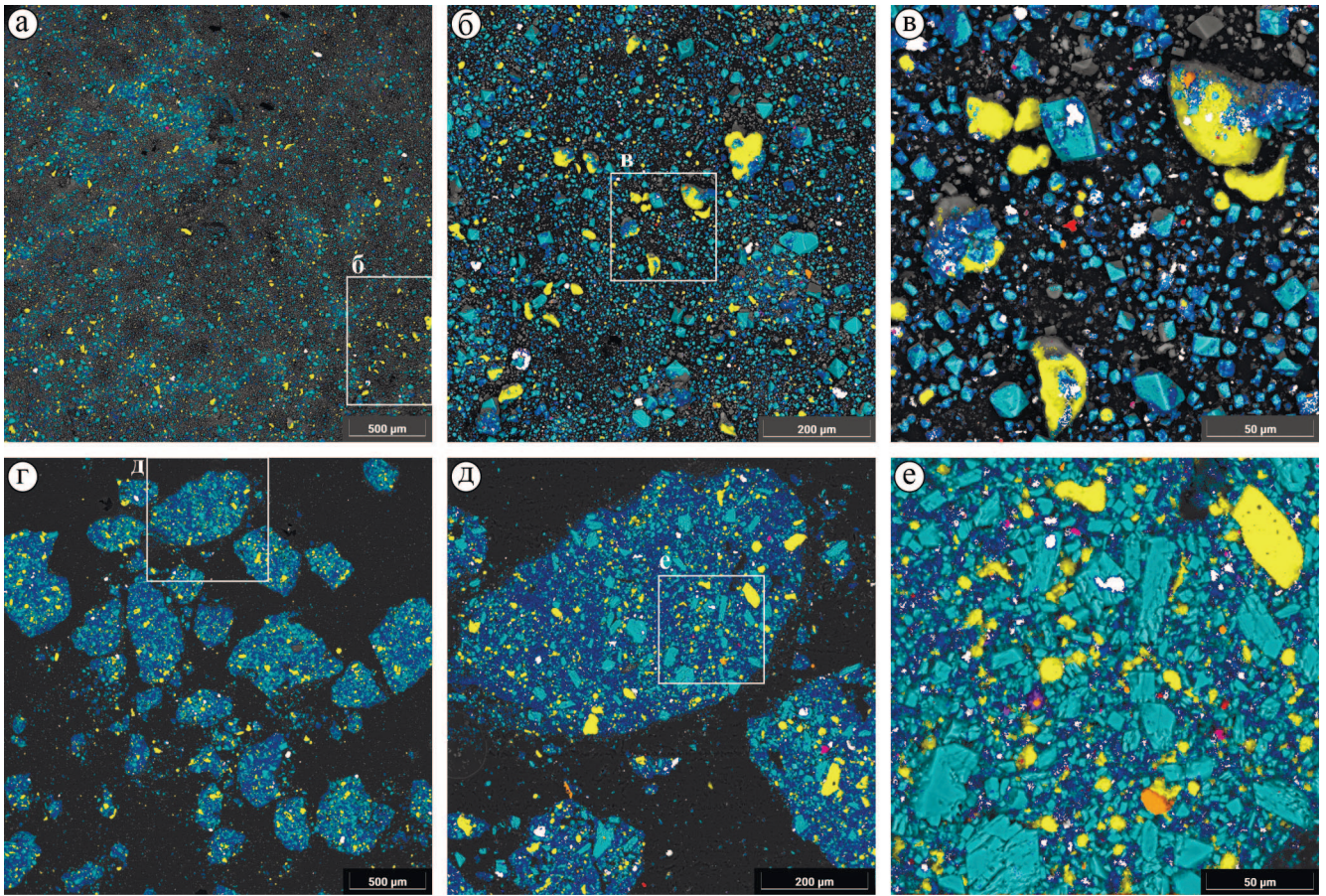


Рис. 17. Микроструктура черной гидротермальной пены (см. рис. 5а, 4) в естественном состоянии после высыхания (а–в) и в эпоксидном аншлифе (г, д).

а–в, г–е – фотографии образца с последовательным увеличением.

Fig. 17. Microstructure of black hydrothermal foam (see Fig. 5a, 4) in its natural state after drying (a–v) and in an epoxy anschlyph (г, д).

а–v and г–e – photos of the sample with sequential magnification.

верхности озера она образует “скопления черной серной пены” (Набоко, 1959, с. 200).

Мы не обнаружили сколь-либо значимых отложений коллоидной серы в кальдере Головнина. Она отсутствует в химическом составе воды (Kalacheva et al., 2017, табл. 3; Калачева и др., 2023, табл. 1). Вода оз. Кипящее в спокойном состоянии (см. рис. 3) прозрачна, бесцветна и при отстаивании не образует осадка коллоидной серы. Она становится мутной только при смешивании с донными отложениями во время волнения и/или активности донных гидротермальных источников (см. рис. 4, 6), но результирующий серый цвет озерной воды контрастирует с обычно бирюзовым цветом вулканических озер с коллоидной серой (Mora Amador et al., 2019). Мы не обнаружили коллоидной серы в донных отложениях. Мелкие фрагменты серы, присутствующие в каолинит-алунитовом материале

донных илов, могут быть исчерпывающе объяснены разрушением серных шариков (см. рис. 14).

В качестве примера коллоидной серы С.И. Набоко (1959) приводит отложения термальных источников на вулкане Менделеева, о-в Кунашир. Мы осмотрели несколько подобных источников (рис. 19б) в районе Северо-Западного поля вулкана Менделеева. Отложения коллоидной серы здесь приурочены к выходу на поверхность высокотемпературных (~95°C) вод, представлены тонкодисперсным легко взмучиваемым осадком белого цвета, приобретающем желтоватый оттенок при высыхании. Эти отложения распространяются по руслам водотока на расстояние от нескольких метров до нескольких десятков метров от термальных выходов. Структура и состав отложений коллоидной серы демонстрируют резкие различия в сравнении с пеной (как серого, так и черного цвета) на

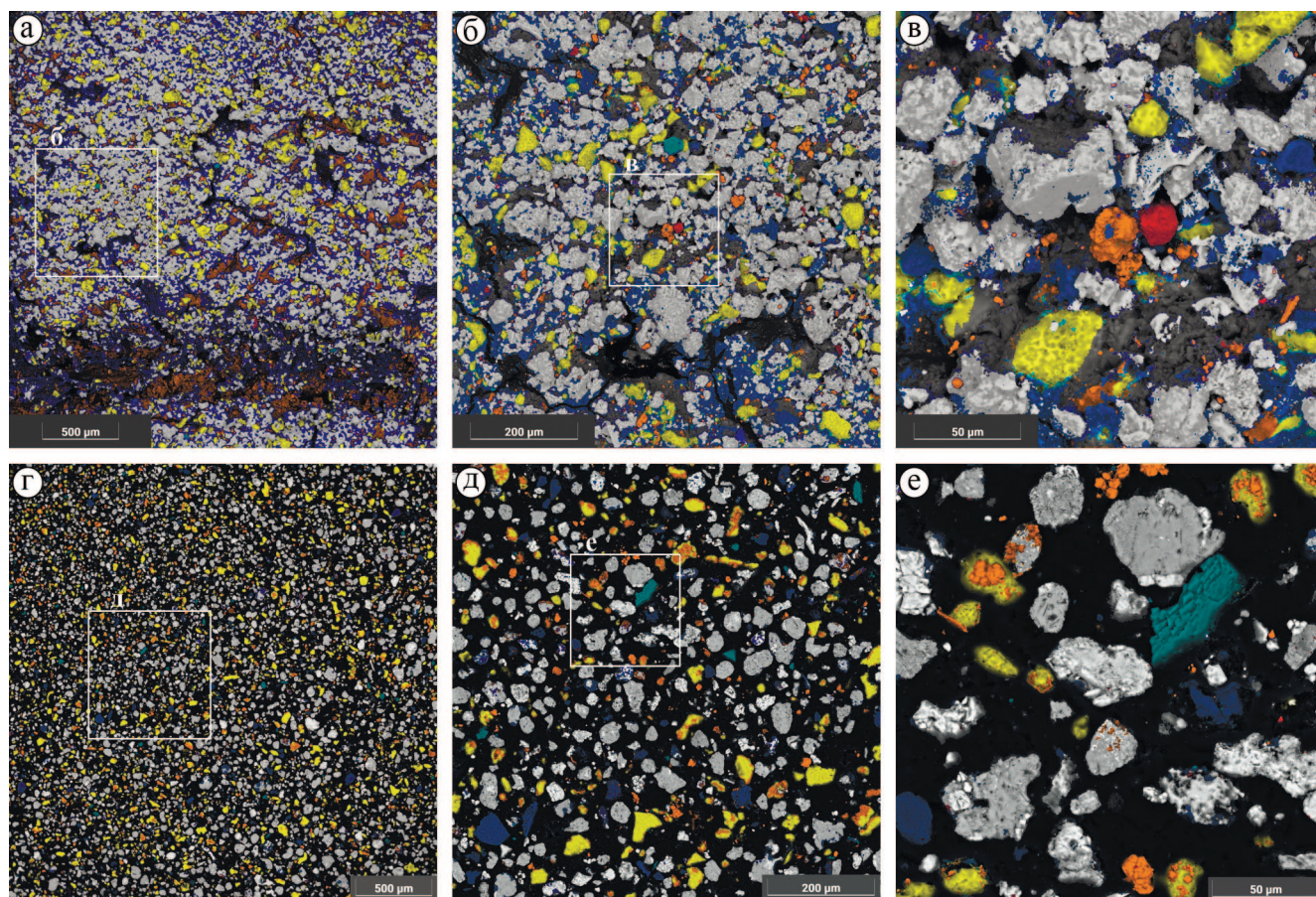


Рис. 18. Микроструктура рудоносного силикагеля (см. рис. 5б) в естественном состоянии после высыхания (а–в) и в эпоксидном аншлифе (г, д).

а–в, г–е – фотографии образца с последовательным увеличением.

Fig. 18. Microstructure of ore-bearing silica gel (see Fig. 5б) in its natural state after drying (а–в) and in an epoxy anschlyph (г, д).

а–в and г–е – photos of the sample with sequential magnification.

берегах оз. Кипящее (см. рис. 19а, а также 11, 12, 14, 15, 17), что свидетельствует об ошибочности ранее сделанных отождествлений этой пены с коллоидной серой.

При этом даже беглый осмотр отложений коллоидной серы на вулкане Менделеева вызывает сомнения в ее хомогенном генезисе. Во-первых, в зоне отложения коллоидной серы происходит интенсивное выделение сероводорода в атмосферу с идеальными условиями для его окисления и образования серы. Тем не менее отложение серы происходит только по руслу водотоков, а не на окружающей их поверхности. Это свидетельствует о незначительной роли окисления сероводорода в образовании коллоидной серы. Во-вторых, она образуется только на участках быстрого остывания водного потока до температур примерно 40–50°C. Ниже по течению отложения коллоидной серы отсут-

ствуют, хотя состав термальных вод (включая растворенный сероводород) практически не меняется. Взаимосвязь образования коллоидной серы с процессами остывания свидетельствует скорее о конденсации растворенной в воде газообразной серы, чем о ее хомогенном образовании. Более подробно возможность образования коллоидной серы в результате ее водной конденсации рассмотрена в разделе “Молекулярно-химическое моделирование”.

СЕРНЫЙ РАСПЛАВ В КАЛЬДЕРЕ ГОЛОВНИНА

Наши наблюдения и исследования микроструктуры свидетельствуют о выносе серы со дна оз. Кипящее вместе с газами в составе серой пены. Сферическая форма серы и других сложных структур указывает на их образование в газовом потоке из

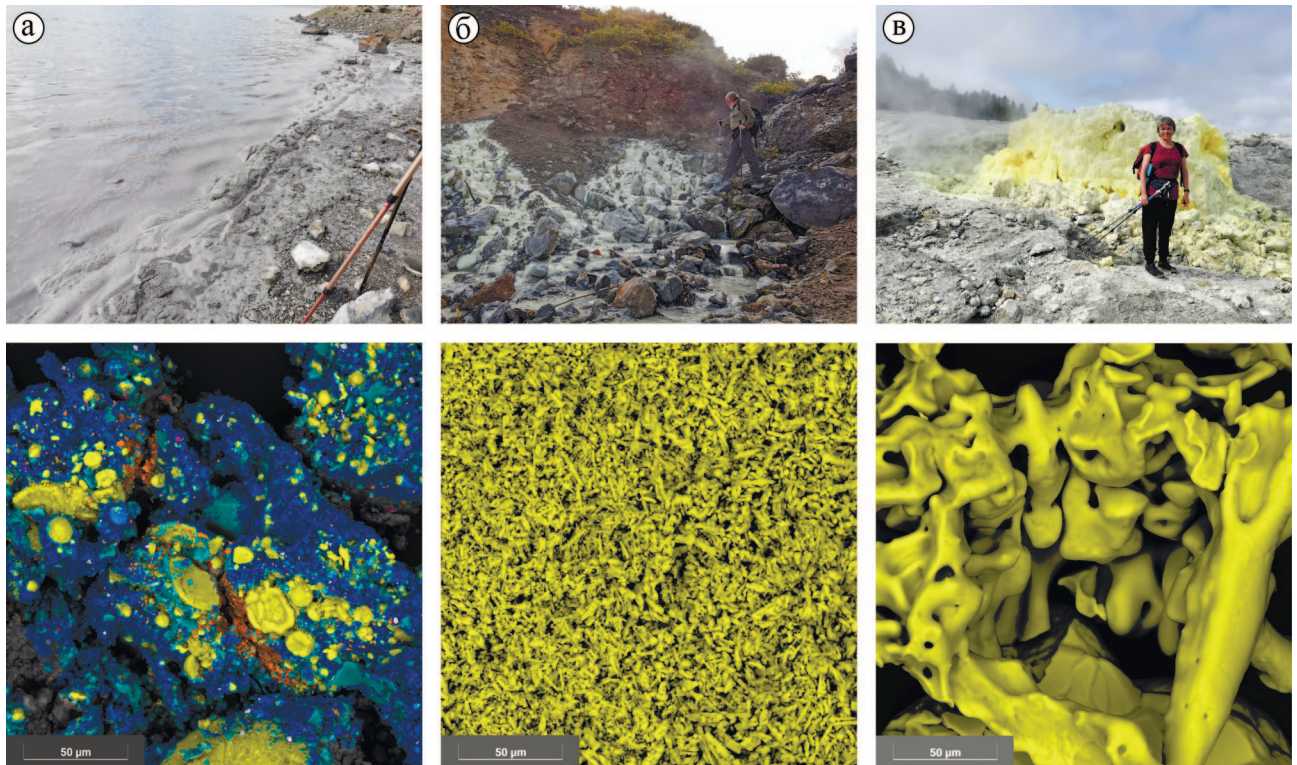


Рис. 19. Различия между коллоидной (водно-осажденной) серой, воздушно-осажденной серой и серной пеной. а – серная пена оз. Кипящее; б – водно-осажденная (коллоидная) сера, руч. Серный, вулкан Менделеева; в – воздушно-осажденная (эксгаляционная) сера, сольфатара Ревущая, вулкан Менделеева. Условные цвета BSE-фотографий вещества в естественном состоянии после высыхания см. на рис. 11.

Fig. 19. Differences between colloidal (water-precipitated) sulfur, air-precipitated sulfur and sulfur foam.

а – sulfur foam, Kipyashee Lake; б – water-precipitated (colloidal) sulfur, Sulfur Creek, Mendeleev Volcano; в – air-precipitated (exhaled) sulfur, Roaring Fumarole, Mendeleev Volcano. Conditional colors of BSE photos of the substance in its natural state after drying – see Fig. 11.

капель конденсата под действием сил поверхностного натяжения. Сера при этом находилась в расплавленном состоянии, о чем свидетельствуют признаки быстрого охлаждения и обилие возникающих при этом контракционных трещин. Различия шариков серы, заключающиеся в концентрации сульфидной минерализации, ее составе, а также наличии или отсутствии многочисленных опаловых включений, наиболее просто объясняются захватом капель в разных частях серного расплава и их последующим перемещением потоком газа.

Излияния серного расплава в 1979 г. являются прямым доказательством его существования. Эффузивная зона расположена в 500 м от восточного побережья оз. Кипящее, примерно на 2 м ниже дна желтых серных илов в отложениях этого озера. Если принять во внимание высокую температуру термальных выходов в этом районе (грязевые котлы до 91.7°C, термальные источники до 88.0°C (Калачева и др., 2023)), очевидно, что сера в желтых илах может полностью или частично нахо-

диться в расплавленном состоянии (температура плавления ромбической серы 112.8°C, моноклинной – 119.3°C). В свою очередь, это позволяет избыточному расплаву серы просачиваться через обломочные отложения озерной террасы в направлении оз. Горячее.

Пенообразование, наблюдаемое в оз. Кипящее, вызвано прохождением газов сквозь глинистые растворы, образующиеся в результате взаимодействия каолинита с термальной водой. В свою очередь, прибойный серный песок является результатом размыва серной пены прибрежными волнами. Глинистый материал растворяется (точнее, диспергирует (Low, 1961)) в воде, затем оседает на дно озера или уносится потоком в оз. Горячее.

Возможность транспортировки шариков серы в пене ограничена их плотностью, скоростью рассеивания в воде пенообразующего глинистого раствора и глубиной пенообразования. Рассмотрим в качестве примера возможность газогидротермального пенообразования в кратерных воронках

на дне оз. Горячее. Более высокое давление и относительно низкая температура придонных горизонтов воды (~7 атм и 8–9°C) этого озера по сравнению с условиями в оз. Кипящее (~3 атм и 34–36°C) приводят в случае образования пены к уменьшению ее удельного объема примерно в 2.5 раза. Соответственно, уменьшаются архимедова сила и скорость подъема пены с глубины. Если пена, подобная той, что наблюдается на оз. Кипящее, образуется в газогидротермальных потоках из кратеров оз. Горячее, то она не преодолевает подъем с 60-метровой глубины и растворяется при всплытии. Только мутные потоки воды достигают поверхности, в то время как шарики серы без значительных пустот оседают на дно, подобно “лапилли” из газогидротермальных шлейфов подводного вулкана Дайкоку (de Ronde et al., 2015).

Только полые шарики, обладающие собственной плавучестью, способны достичь поверхности в этих условиях. При плотности серы ~2 г/см³ и сульфида железа ~5 г/см³ такой шанс появляется только у шариков, толщина оболочки которых не превышает 20% их радиуса для чистой серы и 10% для серы с содержанием сульфида 50%. Такие полые серные шарики иногда отмечаются на поверхности кратерных озер (Delmelle, Bernard, 2015, Fig. 3).

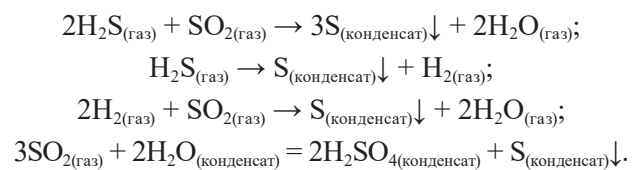
Относительная редкость таких наблюдений обусловлена тем, что, во-первых, для образования полых шариков требуется высокая газовая активность, а во-вторых, тонкая оболочка этих шариков хрупкая и легко разрушается под давлением внутренних газов (как это происходило с образцами серы, поднятыми из морских глубин (de Ronde et al., 2015)). Скорее всего, именно поэтому полые шарики серы отсутствуют в веществе из донных гидротерм кратерных озер вулкана Головнина.

МОЛЕКУЛЯРНО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данной статье под паром понимается газообразное состояние вещества в докритических условиях, тогда как термин “газ” используется либо по отношению к веществу в сверхкритическом состоянии, либо к нехарактерной смеси газов как в докритическом (парообразном), так и в сверхкритическом состояниях. Давление P газовой смеси равно сумме парциальных давлений p_i всех компонентов этой смеси: $P = \sum p_i$. Относительное парциальное давление $x_i = p_i/P$ вещества i , входящего в газовую смесь, в случае идеальных газов (что применимо к атмосферным условиям) соответствует мольной доле этого вещества в смеси: $x_i = p_i/P = n_i/n$ (n_i – количество молей вещества i в газовой смеси, n – общее количество молей в этой смеси). Однако для смесей сжатых газов строгость этого соответствия нарушается. Тем не менее в первом приближении представляется возможным использо-

вать относительное парциальное давление в качестве количественной характеристики концентрации вещества в газовой смеси.

Данные о критических параметрах серы (температура $T_{кр} = 1040^\circ\text{C}$, давление $P_{кр} = 18.2$ МПа, плотность $\rho_{кр} = 563$ кг·м⁻³, среднее число атомов в молекуле в критической точке $N_{кр} = 2.78$), давлении и молекулярном составе ее насыщенных паров в высокотемпературном диапазоне основаны на работе (Rau et al., 1973). Когда эндогенный флюидный поток охлаждается ниже критической температуры серы, он оказывается (часто внезапно) в условиях возможной конденсации серы. Появление конденсата сдвигает химические равновесия в газовых реакциях в сторону образования элементарной серы:



Химическая активность конденсата серы обусловлена его молекулярной структурой, зависящей от температуры. Высокотемпературный конденсат серы состоит из коротких 2–4-атомных молекул, крайние атомы которых являются высокоактивными свободными радикалами. В этом состоянии конденсат серы, находясь на пути потока эндогенного газа, активно перехватывает металлы, переносимые потоком, и расходуется без остатка, образуя сульфидные соединения. С понижением температуры ситуация меняется. Если среднее число атомов в молекуле газообразной серы постепенно увеличивается до 8 при 0°C, то количество атомов в молекуле серы в расплаве повышается более быстрыми темпами из-за полимеризации. Расплав серы становится малоактивным уже при 400°C, а при 187°C (когда полимеризация достигает максимума) расплавленная сера полностью теряет текучесть. При дальнейшем понижении температуры вязкость расплава серы незначительно снижается – полимерные цепочки в расплаве серы начинают разрываться и замыкаться в кольца.

Из-за этих изменений в молекулярной структуре конденсат серы теряет химическую активность, превращаясь из активного реагента в химически пассивное вещество. Разрушение полимерных цепей и реактивация расплава серы возможны при прохождении через него газового потока за счет как кинетического эффекта прохождения молекул газа, так и повышения температуры расплава в зоне прохождения газового потока. Это соответствует наблюдениям (de Ronde et al., 2015) черной (сульфидизированной) серы в местах прохождения газов через расплавленную серу, тогда как за пределами этих мест сера представлена желтым (бессульфидным) расплавом.

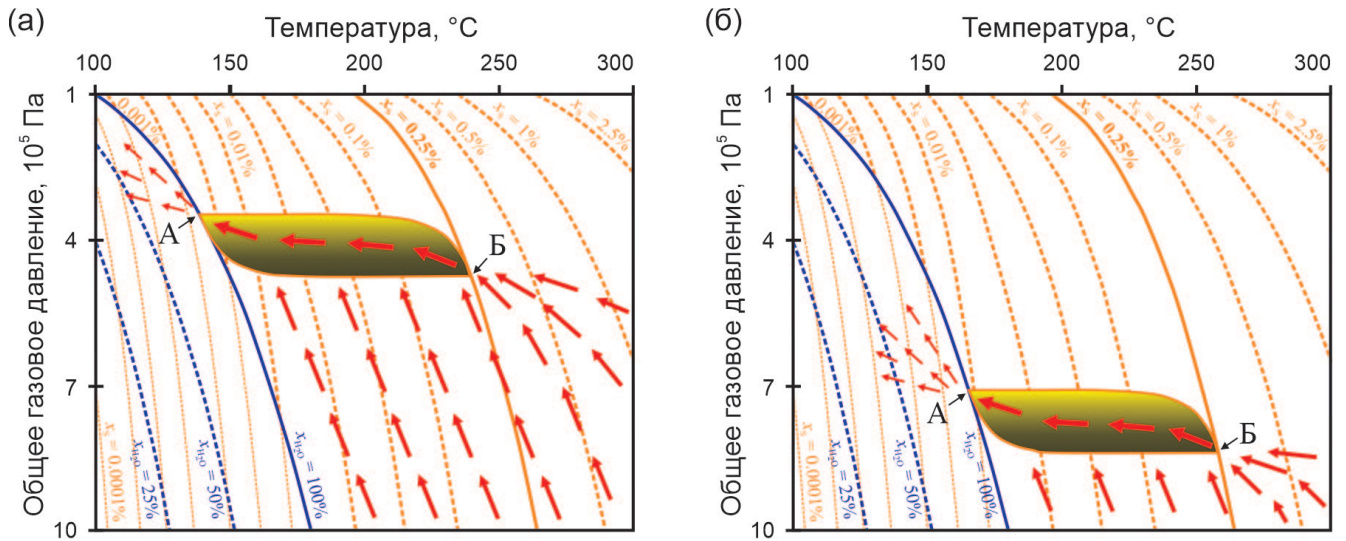


Рис. 20. Образование расплава серы в кратерных впадинах озера кальдеры Головнина.

а – оз. Кипящее, б – оз. Горячее. x_s и x_{H_2O} – относительные парциальные давления насыщенных паров элементарной серы и воды соответственно.

Fig. 20. Formation of sulfur melt in crater depressions of Golovnin Caldera lakes.

а – Kipyashee Lake, б – Goryachee Lake. x_s and x_{H_2O} are the relative partial pressures of saturated vapors of elemental sulfur and water, respectively.

Вода кратерных и геотермальных озера (и, более того, морей и океанов) является охлаждающим горизонтом с высокой теплоемкостью и теплопроводностью. Когда высокотемпературные флюидные потоки достигают горизонта охлаждения, происходит принудительное охлаждение эндогенной газоконденсатной смеси, приводящее к формированию дополнительных конденсатов и интенсивным гетерогенным химическим реакциям между флюидной смесью и вновь образовавшимися конденсатами. Это охлаждение эндогенных флюидов придонными водами вызывает образование расплава серы на дне озера в кальдере Головнина и в других подобных случаях (Malyshev, Malysheva, 2023).

Магмы среднекислотного состава, характерные для последних извержений вулкана Головнина, способны генерировать потоки флюида с соотношением S/H_2O до 0.03 (Malyshev, Malysheva, 2022). Это значение получено на основе обобщения (Наумов и др., 1997) работ, в которых опубликованы результаты анализа стекол однородных расплавных включений в минералах, а также закалочных стекол вулканических пород океанского дна.

Начало конденсации серы при исходном соотношении $S/H_2O = 0.03$ в диапазоне давлений 0.1–1.0 МПа соответствует диапазону температур 197–264°C. Среднее число атомов в молекулах паров серы в этом диапазоне температур изменяется незначительно ($N_s = 7.41–7.24$). Поэто-

му исходное соотношение $S/H_2O = 0.03$ соответствует изолинии парциального давления насыщения $x_s = 0.25\%$ (рис. 20). В рассматриваемой области давлений и температур равновесие в реакциях между газами смещено в сторону тяжелой молекулы газообразной серы. Например, при взаимодействии серосодержащих газов с водяным паром $S_{7.41-7.24} + (3.70-3.62) H_2O \Leftrightarrow (3.70-3.62) H_2S + (3.70-3.62) SO_2$ левая часть уравнения отвечает 4.70–4.62 молям газа, в то время как правая часть содержит 7.40–7.24 молей. Более чем полтора кратный дисбаланс объемов газа между левой и правой частями реакции определяет сдвиг равновесия в сторону уменьшения объема газа и образования тяжелой молекулярной серы еще до начала ее конденсации. Это позволяет применить исходное соотношение $S/H_2O = 0.03$ к содержанию серы в элементарной форме. Содержанием (давлением) других сернистых газов (H_2S и SO_2) в первом приближении можно пренебречь, поскольку, во-первых, они содержат незначительную часть общего весового потенциала серы, во-вторых, сера из них будет уходить по мере возникновения условий для ее конденсации.

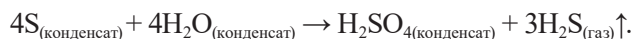
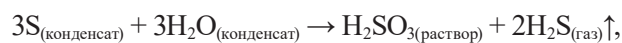
Статическое давление на дне кратера оз. Кипящее (0.346 МПа) обуславливает конденсацию воды при температуре 138.5°C (см. рис. 20а, точка А). В этой точке парциальное давление насыщения серы $x_s = 0.0033\%$. Это ограничение объясняет конденсацию 98.5% серы, которая накапливается в ви-

де расплава в донных отложениях озера. Предположим, что в кратере оз. Кипящее находится 5 м расплава серы с 25%-й сульфидизацией. Статическое давление 0.474 МПа на дне расплава соответствует температуре начала конденсации (кипения) серы 240°C при $x_s = 0.25\%$. Из-за охлаждения серным расплавом *TP*-траектории более высокотемпературных флюидов вынуждены сходиться к точке Б (см. рис. 20а). Таким образом серный расплав концентрирует в себе все траектории эндогенных газов, забирая из их состава избыточную серу. Статическое давление на дне кратерных воронок оз. Горячее (0.710 МПа) обуславливает конденсацию (кипение) воды при температуре 165°C (см. рис. 20б, точка А). В этой точке парциальное давление насыщения серы $x_s = 0.009\%$. Это ограничение определяет конденсацию 96% серы. Предположение о наличии 5 м расплава серы с 25%-й сульфидизацией в кратере оз. Горячее соответствует давлению 0.837 МПа на дне расплава и температуре начала конденсации (кипения) серы 258°C при $x_s = 0.25\%$ (см. рис. 20б, точка Б).

Разрыв полимерных цепочек серы и активация ее расплава под воздействием проходящих газов наиболее активно протекают в кратерных впадинах на дне озер. Наличие шариков серы с очень высокой концентрацией сульфидов (см. рис. 11в, е; 13д и др.) показывает, что здесь одновременно с конденсацией самой серы происходит интенсивная сульфидизация серного расплава. Гравитационное осаждение сульфидов в расплаве приводит к обогащению ими корневых частей кратерных впадин, где в режиме реального времени формируются колчеданные рудные тела.

Конденсация серы продолжается и в водной среде. В частности, при охлаждении газогидротермального потока до средней температуры вод оз. Горячее (8–9°C) давление насыщенных паров серы в эндогенных газовых смесях снижается более чем на 6 порядков. При охлаждении газовых смесей до средней температуры вод оз. Кипящее (35–37°C) давление насыщенных паров серы снижается почти на 4 порядка. Наконец, в поверхностных газогидротермах при температуре на выходе 95–100°C (пример – руч. Серный на вулкане Менделеева, см. рис. 19б) давление насыщения паров серы по мере остывания термального потока до 40° С снижается более чем на 2 порядка. Следовательно, можно считать, что вся элементарная сера при охлаждении в водной среде окончательно переходит в конденсат, образующий тонкодисперсную взвесь. Количество этой взвеси не может превышать потенциал серы, оставшийся в газовом потоке к моменту начала конденсации воды: 4.00% от общего потенциала серы на выходе газов в кратерных воронках оз. Горячее, 1.47 – в кратерной воронке оз. Кипящее, 0.32% – в поверхностных условиях.

В водной среде (особенно горячей) тонкодисперсный конденсат серы постепенно разрушается с образованием сернистой и серной кислот и выделением сероводорода:



Поэтому интенсивный запах сероводорода в термальных ручьях на вулкане Менделеева приурочен к русловым отложениям коллоидной серы и длительное время сохраняется в ее обводненных пробах вплоть до их высыхания. Накоплению аналогичных отложений коллоидной серы в донных отложениях озер кальдеры Головинна препятствуют активная деятельность донных гидротерм и волнение в прибрежной зоне, тогда как в истоках ручьев Центрального Западного термального поля эти отложения отсутствуют из-за активного делювиально-пролювиального переотложения поверхностного материала (см. рис. 9в).

Аналогичные процессы остаточной конденсации элементарной серы протекают и в других средах – коалинит-алунитовых илах и геле кремниевой кислоты. Поэтому если крупные фрагменты самородной серы в этих веществах (см. рис. 17, 18), скорее всего, представлены привнесенными частичками серного расплава, то наиболее мелкие фракции самородной серы могут быть результатом остаточной конденсации элементарной серы уже в этих средах.

При формировании поверхностных отложений серы функцию охлаждающего горизонта выполняет атмосфера. Принудительное охлаждение поверхности эксгаляционных термальных отложений атмосферным воздухом форсирует конденсацию водных паров и выделение геля кремниевой кислоты в поверхностном слое отложений. Поэтому сера парящих термальных полей повсеместно (за исключением наиболее высокотемпературных газовых выходов) покрыта серой корочкой с повышенным содержанием опала (см. рис. 9).

Мощные толщи наземных измененных пород (разрез отложений северо-западного берега оз. Кипящее) демонстрируют полный профиль эндогенного апикального окисления под газогидротермальным воздействием. Здесь (см. рис. 8) преимущественно опалитовые породы основания (барьер нейтрализации и зарождение волны кислотности) вверх по разрезу сменяются гипсоарозитовыми породами (пик волны кислотности) и далее “железной шляпой” цементированных лимонитом брекчий купольной мантии (затухание волны кислотности). Признаки формирования “железной шляпы” присутствуют в вершинных частях наиболее крупных холмов Центрального Западного термального поля (см. рис. 9а).

ВЫВОДЫ

Рудная сера в кальдере Головнина имеет эндогенно-конденсатное происхождение, обусловленное физико-химической эволюцией глубинных газовых потоков в эпитепимальных условиях. Наши наблюдения и исследования микроструктуры указывают на присутствие расплава серы на дне оз. Кипящее. Конденсат элементарной серы образуется в донных отложениях вследствие охлаждающего эффекта озерной воды. Возможна также остаточная конденсация серы в водной среде. Однако тонкодисперсный конденсат серы в воде неустойчив и не способен сформировать сколь-либо значимые донные отложения коллоидной серы в озерах кальдеры в условиях активности донных гидротерм и прибрежного волнения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Д.А. Замятину, Н.С. Чебыкину, Л.В. Леоновой за консультации и помощь в работе со сканирующим электронным микроскопом, В.И. Силаеву за консультации по минералогии месторождений серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аверьянов И.П. (1981) Баланс серы в поствулканическом процессе и проблемы промышленного серонакопления. М.: Наука, 179 с.
- Брайцева О.А., Мелекесцев И.В., Пономарева В.В., Сулержицкий Л.Д., Литасова С.Н. (1994) Возраст действующих вулканов Курило-Камчатского региона. *Вулканология и сейсмология*, (4-5), 5-32.
- Виноградов В.И. (1980) Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 192 с.
- Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования. (1971) (Под ред. Г.М. Власова). М.: Наука, 360 с.
- Горшков Г.С. (1967) Вулканизм курильской островной дуги. М.: Наука, 288 с.
- Жарков Р.В. (2014) Термальные источники Южных Курильских островов. Владивосток: Дальнаука, 378 с.
- Зотов А.В. (1967) Современное образование алуни-та в кратерном озере Кипящее (вулкан Головнина, о. Кунашир). *Докл. АН СССР*, **174**(3), 671-674.
- Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Волошина Е.В., Тарасов К.В., Мельников Д.В., Котенко Т.А., Эрдниева Д.Ю. (2023) Кратерное озеро Кипящее в кальдере вулкана Головнина: геохимия воды и газов, вынос магматических летучих (о. Кунашир). *Вулканология и сейсмология*, (1), 3-20.
- Козлов Д.Н. (2015) Кратерные озера Курильских островов. Южно-Сахалинск: Сахалинский областной краеведческий музей; ИМГиГ ДВО РАН, 112 с.
- Козлов Д.Н., Жарков Р.В. (2010) Морфология и генезис озер кальдерных комплексов Головнина и Заварицкого (Курильские острова). *Вестн. ДВО РАН*, (3), 103-106.
- Мархинин Е.К. (1983) О состоянии вулканов острова Кунашир (март 1974 – май 1982 г.). *Вулканология и сейсмология*, (1), 43-51.
- Набоко С.И. (1958) Об образовании озерной серы на вулкане Головнина. *Бюллетень вулканологических станций*, **27**, 43-50.
- Набоко С.И. (1959) Вулканические эксталяции и продукты их реакций. *Тр. Лабор. вулканол. АН СССР*, **16**, 303 с.
- Набоко С.И., Сильченко В.Г. (1957) Образование силикагеля на сольфатарах вулкана Головнина на острове Кунашир. *Геохимия*, (3), 253-255.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Коваленко В.И. (1997) Магматические летучие и их участие в формировании рудообразующих флюидов. *Геология рудн. месторождений*, **39**(6), 451-460.
- Фазлуллин С.М., Батоян В.В. (1989) Донные осадки кратерного озера вулкана Головнина (их формирование и геохимия). *Вулканология и сейсмология*, (2), 44-55.
- Федорченко В.И. (1962) Основные этапы послекальдерного периода формирования вулкана Головнина (о. Кунашир). *Тр. Сахалинского комплексного НИИ*, **12**, 127-142.
- Belousov A., Belousova M., Kozlov D. (2017) Strong hydrothermal eruption 600 BP inside Golovnin Caldera, Kunashir Island, Kurile arc. *Geophys. Res. Abstracts*, **19**, EGU2017-7596.
- de Ronde C.E.J., Chadwick Jr. W.W., Ditchburn R.G., Embley R.W., Tunnicliffe V., Baker E.T., Walker S.L., Ferrini V.L., Merle S.M. (2015) Molten Sulfur Lakes of Intraoceanic Arc Volcanoes. *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. (Ed. by D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck). Berlin; Heidelberg: Springer, 261-288. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_11
- Delmelle P., Bernard A. (2015) The Remarkable Chemistry of Sulfur in Hyper-Acid Crater Lakes: A Scientific Tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe. *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology* (Ed. by D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck). Berlin; Heidelberg: Springer, 239-259. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_10
- Kalacheva E., Taran Yu., Voloshina E., Inguaggiato S. (2017) Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **346**, 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.001>
- Low P.F. (1961) Physical chemistry of clay-water interaction. *Advances in Agronomy*, **13**, 269-327. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60962-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60962-1)
- Malyshev A., Malysheva L. (2022) Sulfur in ore formation. *Ore Geol. Rev.*, **150C**, 105199. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105199>
- Malyshev A., Malysheva L. (2023) Sulfur melt in Golovnin Caldera, Kunashir Island, Russia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **443**, 107933. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2023.107933>
- Mora Amador R.A., Rouwet D., Vargas P., Oppenheimer C. (2019) The Extraordinary Sulfur Volcanism of Poás from 1828 to 2018. *Poás Volcano. Active Volcanoes of the World* (Ed. by F. Tassi, O. Vaselli, R. Mora Amador). Cham: Springer, 45-78. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0_3
- Rau H., Kutty T.R.N., Guedes de Carvalho J.R.F. (1973) High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities. *J. Chem. Thermodyn.*, (5), 291-302. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80089-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80089-8)

REFERENCES

- Aver'yanov I.P. (1981) The sulfur balance in the post-volcanic process and the problems of industrial sulfur accumulation. Moscow, Nauka Publ., 179 p. (In Russ.)
- Belousov A., Belousova M., Kozlov D. (2017) Strong hydrothermal eruption 600 BP inside Golovnin Caldera, Kunashir Island, Kurile arc. *Geophys. Res. Abstracts*, **19**, EGU2017-7596.
- Braitseva O.A., Melekestsev I.V., Ponomoreva V.V., Sulerzhitsky L.D., Litasova S.N. (1994) The ages of active volcanoes of the Kuril-Kamchatka region. *Vulkanologiya i seismologiya*, (4-5), 5-32 (In Russ.)
- de Ronde C.E.J., Chadwick Jr. W.W., Ditchburn R.G., Embley R.W., Tunnicliffe V., Baker E.T., Walker S.L., Ferrini V.L., Merle S.M. (2015) Molten Sulfur Lakes of Intraoceanic Arc Volcanoes. *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. (Ed. by D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck). Berlin; Heidelberg, Springer, 261-288. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_11
- Delmelle P., Bernard A. (2015) The Remarkable Chemistry of Sulfur in Hyper-Acid Crater Lakes: A Scientific Tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe. *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology* (Ed. by D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck). Berlin; Heidelberg, Springer, 239-259. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_10
- Fazlullin S.M., Batoyan V.V. (1989) Bottom sediments in the crater lake of Golovnin Volcano: their formation and geochemistry. *Vulkanologiya i seismologiya*, (2), 44-55 (In Russ.)
- Fedorchenko V.I. (1962) The main stages of the post-caldera period of Golovnin Volcano formation (Kunashir Island). *Tr. Sakhalinskogo kompleksnogo NII*, **12**, 127-142 (In Russ.)
- Gorshkov G.S. (1967) Volcanism of the Kuril Island arc. Moscow, Nauka Publ., 288 p. (In Russ.)
- Kalacheva E., Taran Yu., Voloshina E., Inguaggiato S. (2017) Hydrothermal system and acid lakes of Golovnin caldera, Kunashir, Kuril Islands: Geochemistry, solute fluxes and heat output. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **346**, 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.001>
- Kalacheva E.G., Taran Yu.A., Voloshina E.V., Tarasov K.V., Melnikov D.V., Kotenko T.A., Erdnieva D.M. (2023) Crater Lake K ipyashchee of Volcan Golovnin Caldera: Geochemistry of Water and Gases, Output of Magmatic Volatiles (Kunashir Island). *Vulkanologiya i seismologiya*, (1), 3-20. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0203030622700018>
- Kozlov D.N. (2015) Crater lakes of the Kuril Islands. Yuzhno-Sakhalinsk, Sakhalinskii oblastnoi kraevedcheskii muzei; IMGIG DVO RAN, 112 p. (In Russ.)
- Kozlov D.N., Zharkov R.V. (2010) Morphology and genesis of the lakes of Golovnin and Zavaritsky calderal complexes (Kuril Islands). *Vestnik DVO RAN*, (3), 103-106. (In Russ.)
- Low P.F. (1961) Physical chemistry of clay-water interaction. *Advances in Agronomy*, **13**, 269-327. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60962-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60962-1)
- Malyshev A., Malysheva L. (2022) Sulfur in ore formation. *Ore Geol. Rev.*, **150C**, 105199. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105199>
- Malyshev A., Malysheva L. (2023) Sulfur melt in Golovnin Caldera, Kunashir Island, Russia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **443**, 107933. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2023.107933>
- Markhinin E.K. (1983) On the state of the volcanoes of Kunashir Island (March 1974 – May 1982). *Vulkanologiya i seismologiya*, (1), 43-51 (In Russ.)
- Mora Amador R.A., Rouwet D., Vargas P., Oppenheimer C. (2019) The Extraordinary Sulfur Volcanism of Poás from 1828 to 2018. *Poás Volcano. Active Volcanoes of the World* (Ed. by F. Tassi, O. Vaselli, R. Mora Amador). Cham, Springer, 45-78. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0_3
- Naboko S.I. (1958) On the formation of lake sulfur on the Golovnin volcano. *Byulleten' vulkanologicheskikh stancii*, **27**, 43-50. (In Russ.)
- Naboko S.I. (1959) Volcanic exhalations and products of their reactions. *Tr. Labor. vulkanol. AN SSSR*, **16**, 303 p. (In Russ.)
- Naboko S.I., Silchenko V.G. (1957) Silica gel formation on solfatar of Golovnin volcano on Kunashir Island. *Geohimiya*, (3), 253-255. (In Russ.)
- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Kovalenko V.I. (1997) Magmatic volatile components and their role in the formation of ore-forming fluids. *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **39**, 451-460. (In Russ.)
- Rau H., Kuty T.R.N., Guedes de Carvalho J.R.F. (1973) High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities. *J. Chem. Thermodyn.*, (5), 291-302. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80089-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80089-8)
- Vinogradov V.I. (1980) The role of the sedimentary cycle in the geochemistry of sulfur isotopes. Moscow, Nauka Publ., 192 p. (In Russ.)
- Volcanic sulfur deposits and some problems of hydrothermal ore formation (1971) (Ed. by G.M. Vlasov). Moscow, Nauka Publ., 360 p. (In Russ.)
- Zharkov R.V. (2014) Thermal springs of the Southern Kuril Islands. Vladivostok, Dalnauka Publ., 378 p. (In Russ.)
- Zotov A.V. (1967) Modern formation of alunite in Kipyashchee Crater Lake (Golovnin Volcano, Kunashir Island). *Dokl. AN SSSR*, **174**(3), 671-675. (In Russ.)