УДК 551.217.1(571.645)

Флюидный режим очагов крупных кальдерообразующих извержений на примере плейстоцен-голоценовых кальдер острова Итуруп (Курильские острова)

© С. 3. Смирнов^{*1,3}, И. А. Максимович², А. А. Котов², Т. Ю. Тимина¹, Т. А. Бульбак¹, А. А. Томиленко¹, Д. В. Кузьмин^{1,2}, А. Я. Шевко¹, А. В. Рыбин⁴

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ³Томский государственный университет, Томск, Россия ⁴Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия *E-mail: ssmr@igm.nsc.ru

Приводятся результаты исследования летучих компонентов во флюидных и расплавных включениях в минералах дацитовых пемз перешейка Ветрового и кальдеры Львиная Пасть на о. Итуруп. Дацитовые магмы обоих кальдерных центров состояли из плагиориолитового расплава и магматических вкрапленников и реститовых минералов. Кристаллизация минералов происходила при температурах около 850 °C в условиях буфера NNO+1. Очаг кальдерного извержения перешейка Ветрового находился на малых глубинах (давление ~1 кбар), что привело к дегазации и отделению углекислотно-водного флюида. Очаг кальдеры Львиная Пасть находился на больших глубинах (давление >1 кбар), и повышение давления воды привело к кристаллизации роговой обманки. Поведение воды и углекислоты в очагах определяется главным образом давлением и возможностью проявления процессов дегазации. Во всех случаях летучие элементы вели себя как типичные несовместимые компоненты, и основная их масса концентрировалась магматическим расплавом.

Ключевые слова: Курильские острова, кальдеры, кислые расплавы, магматический очаг, расплавные включения.

Behavior of volatiles in the magmatic reservoirs of large-scale eruptions of Pleistocene-Holocene calderas of Iturup Island (Kuril Islands)

Sergey Z. Smirnov^{*13}, Ivan A. Maksimovich², Aleksey A. Kotov², Tatyana Yu. Timina¹, Taras A. Bulbak¹, Anatoliy A. Tomilenko¹, Dmitry V. Kuzmin¹², Artem Ya. Shevko¹, Aleksander V. Rybin⁴

¹V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, Novosibirsk, Russia
²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
³Tomsk State University, Tomsk, Russia
⁴Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia
*E-mail: ssmr@igm.nsc.ru

The paper represents results of the study of pre-eruption volatile and fluid behavior in magma chambers beneath two large calderas at the Iturup Island (Great Kuril island chain). Both magmas have similar dacitic compositions and were composed of plagiorhyolitic melts, magmatic phenocrysts and restite minerals. Minerals crystallized at 850 °C under strongly oxidized conditions (NNO+1). Magma storage

Работа выполнена в рамках госзадания Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (проекты 0330-2016-0005 и 0330-2016-0001), госзадания ИМГиГ ДВО РАН, грантов РФФИ (№ 16-05-00894 и 18-05-00819) и комплексной программы научных исследований Сибирского отделения РАН (грант № 44.2). Аналитические исследования выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

of the VI eruption was shallow (~1 kbar) and high water contentsleads to degassing and release of the H_2O-CO_2 fluid. The magma reservoir of the LP eruption was located deeper (>1 kbar) and similar to VI water contents in magma resulted in appearance of Mg-hornblende, rather than degassing. The study revealed that behavior of water and carbon dioxide largely depends on the pressure. In both VI and LP magma reservoirs all studied volatile components (H_2O , Cl, F, S) behaved like incompatible elements and were concentrated by silicate melts.

Keywords: the Kuril Islands, calderas, acid melts, magmatic focus, melt inclusions.

Введение

Крупные кальдеры, диаметр которых превышает 3-4 км, являются результатом катастрофических извержений, сопровождающихся обрушением вулканической постройки внутрь опустошенной магматической камеры. Такие извержения характерны для внутренних и окраинных частей континентов и островных дуг, но большая их часть приурочена к зонам субдукции. Они характеризуются большой мощностью и, часто, катастрофическими последствиями. Результатом наиболее крупных кайнозойских событий такого типа являются кальдеры Ла Гарита (~30 млн лет) и Йеллоустоун (2.0-0.6 млн лет) в Северной Америке; Тоба (74 тыс. лет), о. Суматра, Малайский архипелаг; Оруануи (26.5 тыс. лет), Вулканческая Зона Таупо, Новая Зеландия. Кальдерные извержения протекают относительно быстро, и на поверхность извлекаются из недр десятки и сотни, до тысяч кубических километров магматического материала [Bryan et al., 2010]. Более слабые кальдерообразующие извержения вулканов Тамбора, о. Сумбава, Малайский архипелаг (1815 г.) и Кракатау, Зондский пролив (1883 г.) привели к региональным катастрофам и существенному изменению климата в Северном полушарии. Помимо того что крупные кальдерные извержения оказывают заметное, а иногда и значительное влияние на климат, после извержения в кальдерах могут развиваться обширные гидротермальные системы, с которыми связаны эпитермальные и порфировые рудные месторождения. Все это указывает на важную роль, которую в этих процессах играют различные летучие компоненты.

Состав магматогенной флюидной фазы можно оценить на основе геохимии газовых

эманаций вулканов и исследуя флюидные и расплавные включения в вулканических вкрапленниках. Обе оценки сходятся в том, что главными летучими компонентами в очагах вулканов являются H₂O и CO₂. В составе газов эманаций кислых и средних вулканов резко преобладает Н₂О, доля которой составляет более 90 мол % [Scaillet, Pichavant, 2003; Oppenheimer, 2003; Taran et al., 2018]. Доля H₂O в магматической флюидной фазе непосредственно перед извержением, по оценке [Scaillet, Pichavant, 2003], меньше (>60 мол %). Кроме воды и углекислоты в составе вулканических эманаций значимую роль играют соединения серы, хлора, фтора и азота [Taran et al., 2018]. Исследования расплавных включений во вкрапленниках из туфов и пемз крупных извержений показывают, что непосредственно перед извержением магмы были обогащены, в некоторых случаях на разных этапах эволюции очага даже насыщены летучими компонентами. В то же время оценки, сделанные для вулканических эманаций и состава флюидов непосредственно перед извержениями, часто сильно расходятся [Wallace, 2005]. Это связано в первую очередь с тем, что разные компоненты могут иметь различные источники и вести себя по-разному в ходе эволюции системы магматических камер, питающих вулканы. Информации о том, как летучие ведут себя в очагах кислых магм непосредственно перед крупными и катастрофическими эксплозивными извержениями, в современной литературе мало, и она сильно разрознена.

В данной работе мы рассмотрим вопросы, связанные с поведением летучих компонентов, на примере дацитов кальдерных извержений о. Итуруп, расположенного в южной части Большой Курильской гряды (БКГ).

Геология кальдер о. Итуруп

На южных островах БКГ встречаются обширные поля пемзово-пирокластических отложений плейстоцен-голоценового возраста. На о. Итуруп они расположены в его северной и южной частях (рис. 1). На юге они связаны с образованием кальдеры Львиная Пасть, размеры которой 7 × 8 км [Новейший..., 2005; Дегтерев и др., 2015; Смирнов и др., 2017]. Объем изверженного материала, по разным оценкам, составляет 70 и 170 км³ [Мелекесцев и др., 1988; Новейший..., 2005; Базанова и др., 2016]. В северной части острова пемзово-пирокластические отложения занимают низменный перешеек Ветровой. Перешеек представляет собой узкий грабен шириной 12 км, пересекающий остров в меридиональном направлении (рис. 1). Сам грабен и заполняющие его пирокластические отложения прослеживаются в акваторию Охотского моря. Мнения относительно центра извержения расходятся. Одни считают, что центром извержения является кальдера диаметром около 6 км, расположенная в центральной части перешейка [Горшков, 1967], другие – что центром извержения должна быть более крупная кальдера в зал. Простор Охотского моря [Авдейко и др., 1992]. Объем изверженного материала оценивается около 100 км³ [Мелекесцев и др., 1988].

Предполагается, что имели место два эпизода извержения кислой пирокластики из кальдеры Львиная Пасть: около 13.0 тыс. и около 12.3 тыс. л. н. (¹⁴С) [Дегтярев и др., 2015]. По другим данным, пирокластические породы датируются 9.5 тыс. лет (¹⁴С) [Базанова и др., 2016]. Точное радиоуглеродное датирование извержения пемз перешейка Ветрового не проводилось.

Петрография и минералогия пемз

Пемзы перешейка Ветрового и кальдеры Львиная Пасть имеют одинаковый дацитовый состав (рис. 2). В качестве вкрапленников в них присутствуют авгит, гиперстен, плагиоклаз, кварц, ильменит и магнетит, погруженные в стекловатую основную массу риолитового состава (рис. 2). В виде включений во вкрапленниках присутствуют апатит и сульфиды. В отличие от пемз перешейка Ветрового, в пемзах отложений кальдеры Львиная Пасть в качестве вкрапленников встречается амфибол, имеющий состав магнезиальной роговой обманки. Хотя в пемзах перешейка Ветрового амфибол отсутствует, он был обнаружен в пироксенах. При этом гиперстен захватывает амфибол в виде кристаллических включений, а авгит замещает амфибол и содержит его реликты. Составы включений амфибола варьируют в широких пределах от магнезиальной роговой обманки до чермакита.

Для плагиоклазов обоих извержений характерна сложная зональность. Ранние плагиоклазы имеют пятнистое строение, в то время как поздние – концентрически-зональное.



Рис. 1. Расположение кальдер и позднеплейстоцен-голоценовых пемзово-пирокластических отложений крупных кальдерных извержений о. Итуруп.





зы кальдеры Львиная Пасть; 8 – составы стекол расплавных включений (перешеек Ветровой); 9 – составы стекол расплавных включений (Львиная Пасть); 10 – составы стекла основной массы пемз перешейка Ветрового.

Зональность по составу отличается немонотонностью. Наиболее ранний плагиоклаз отвечает андезину, затем происходит резкое повышение An# вплоть до битовнита и даже анортита, и затем постепенное ее снижение снова до состава андезина. Составы андезинов перешейка Ветрового и Львиной Пасти близки, в то время как составы основных плагиоклазов различаются. В пемзах Ветрового плагиоклазы достигают An₉₅, в то время как в пемзах Львиной Пасти – не более An₈₅ [Maksimovich et al., 2017]. Исследование минеральных включений в плагиоклазах Львиной Пасти позволило предположить, что образование амфибола начинается одновременно с образованием плагиоклаза с максимальными An#.

Флюидные и расплавные включения во вкрапленниках пемз

Все минералы пемз изученных извержений содержат первичные расплавные включения. В минералах пемз перешейка Ветрового содержатся природно-закаленные стекловатые включения. В минералах Львиной Пасти стекла расплавных включений в большинстве случаев девитрифицированы. Включения, где расплав был закален в чистое стекло, встречаются реже. Для целей данной работы использовались только природно-закаленные включения из обоих проявлений.

Прогревы расплавных включений при атмосферном давлении в термокамере позволили установить, что гомогенизация расплавных включений в кварце происходит в узком диапазоне температур 850–870 °С. В кварце из пемз Львиной Пасти единичные включения гомогенизируются при 930 °С. Расчеты с использованием плагиоклазжидкостного геотермометра [Putirka, 2008] для давления 1 кбар и содержания воды 4–6 масс. % дали оценку температур равновесия 820–870 °С для обоих проявлений [Maksimovich et al., 2017].

Помимо расплавных включений кристаллы плагиоклаза в пемзах перешейка Ветрового содержат большое количество флюидных включений. Микротермометрические исследования и спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) показали, что при комнатной температуре эти включения содержат две фазы – малоплотную (0.008-0.015 г/см³) газообразную углекислоту (~80 об. %) и разбавленный водный раствор. Высокие температуры плавления льда в этих включениях (-1.7÷-2 °C) говорят о крайне незначительных концентрациях солей в водном растворе (2.9 масс. % NaCl экв). Флюидные включения в плагиоклазах перешейка Ветрового встречаются совместно с расплавными в зонах и участках с наиболее высокими An#. В плагиоклазах с An# менее 70 встречаются только расплавные включения, а флюидные отсутствуют. Флюидные включения гомогенизируются в газ при 370-380 °С. Эти данные позволили оценить давление дегазации, которое для указанного выше диапазона плотностей флюида и температур кристаллизации составило 0.91-0.98 кбар.

Особенности концентрирования летучих компонентов в минералах и стекле основной массы

Одним из главных минералов-концентраторов летучих компонентов в пемзах Ветрового и Львиной Пасти является апатит. В пемзах обоих проявлений он встречается в виде включений, которые наиболее обильны в магнетите, плагиоклазе, клино- и ортопироксене. Реже они встречаются в кварце. Апатиты перешейка Ветрового и Львиной Пасти (см. таблицу) относятся к фтор-апатитам со значительными примесями хлора (до 1.9 масс. %) и серы (до 0.60 масс. % SO₃). Небольшие количества хлора (не более 0.1 масс. %) содержатся во вкрапленниках амфибола в пемзах Львиной Пасти. В обоих проявлениях в небольших количествах в виде включений в магнетите, ильмените, клино- и ортопироксене встречаются сульфиды Fe и Cu. В плагиоклазе Львиной Пасти было обнаружено единичное включение ангидрита.

Главным летучим компонентом стекловатой основной массы является вода, содержание которой, измеренное методом вторично-ионной масс-спектрометрии, составляет 2.5 масс. %. Этим же методом было измерено содержание фтора, оно не превысило 0.06 масс. %. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что содержание хлора в стекле основной массы составляет 0.29 масс. %, а содержание

Составы включений апатита во вкрапленниках пемз перешейка Ветрового и кальдеры Львиная Пасть

Компо-	Ветровой				Львиная Пасть			
нент	Pl (n=22)	OPx (n=18)	CPx (n=1)	Q (n=1)	CPx (n=9)	OPx (n=3)	Amp (n=4)	Mgt (n=1)
SiO ₂	0.27 ± 0.09	0.64 ± 0.21	0.55	0.42	0.46 ± 0.28	0.61 ± 0.29	0.38 ± 0.2	0.24
FeO	0.52 ± 0.05	1.58 ± 0.48	0.69	0.49	0.76 ± 0.1	1.34 ± 0.37	0.91 ± 0.15	2.33
MnO	0.16 ± 0.01	0.2 ± 0.02	0.15	0.24	0.19 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.2 ± 0.001	0.21
MgO	нпо	нпо	0.05	0.01	нпо	нпо	нпо	нпо
CaO	53.42 ± 0.34	52.6 ± 0.55	51.89	52.95	52.78 ± 1.19	52.64 ± 0.63	52.01 ± 1.4	53.04
Na ₂ O	0.1 ± 0.05	0.09 ± 0.03	0.07	0.06	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.05	0.08 ± 0.01	0.07
SrO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.10
P ₂ O ₅	41.52 ± 0.54	41.15 ± 0.44	41.63	40.38	40.72 ± 0.41	40.94 ± 0.52	40.66 ± 0.34	41.08
SO ₃	0.31 ± 0.21	0.24 ± 0.15	0.11	0.13	0.28 ± 0.07	0.39 ± 0.21	0.25 ± 0.05	0.19
F	1.94 ± 0.12	1.89 ± 0.12	1.91	1.9	1.71 ± 0.15	1.7 ± 0.09	1.65 ± 0.01	1.59
Cl	1.75 ± 0.2	1.65 ± 0.18	1.46	1.77	1.58 ± 0.17	1.67 ± 0.19	1.77 ± 0.09	1.43
Сумма	100.1	100.2	96.74	97.1	98.1	98.3	98.0	100.3
Формульные коэффициенты в пересчете на 8 катионов								
Si	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.05	0.03	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.02
Fe	0.04 ± 0.001	0.11 ± 0.03	0.05	0.03	0.05 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.06 ± 0.01	0.16
Mn	0.01 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.011	0.02	0.01 ± 0.001	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.015
Mg	нпо	нпо	0.006	0.00	нпо	нпо	нпо	нпо
Ca	4.89 ± 0.02	4.8 ± 0.03	4.81	4.73	4.88 ± 0.04	4.82 ± 0.05	4.85 ± 0.06	4.83
Na	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.012	0.01	0.02 ± 0	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0	0.012
Sr	нпо	нпо	нпо	0.00	нпо	нпо	нпо	нпо
Р	3.00 ± 0.02	2.97 ± 0.03	3.05	2.85	2.97 ± 0.02	2.96 ± 0.04	3.00 ± 0.03	2.95
S	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01	0.01	0.02 ± 0.001	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0	0.012
F	0.52 ± 0.03	0.51 ± 0.03	0.52	0.50	0.47 ± 0.04	0.46 ± 0.02	0.46 ± 0.01	0.43
Cl	0.25 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.21	0.25	0.23 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.21
OH	0.22 ± 0.03	0.25 ± 0.04	0.26	0.25	0.3 ± 0.02	0.3 ± 0.04	0.28 ± 0	0.37

Примечания. Pl – плагиоклаз, OPx – ортопироксен, CPx – клинопироксен, Q – кварц, Amp – амфибол, Mgt – магнетит, нпо – ниже предела обнаружения. Анализы выполнены рентгеноспектральным методом. Суммы даны с поправкой на фтор и хлор.

серы не превышает предела обнаружения в 0.021 масс. % SO₃.

Летучие в очагах дацитовой магмы крупных кальдерных извержений о. Итуруп

Повышение основности плагиоклаза в ходе эволюции риолитового расплава без участия более основных магм может быть объяснено вариациями давления летучих в очаге [Panjasawatwong et al., 1995; Sisson, Grove, 1993, Pletchov, Gerya, 1998]. Стекла природно-закаленных расплавных включений в разных минералах, определенные методами рамановской спектроскопии [Kotov et al., 2017] и вторично-ионной масс-спектроскопии, содержат от 2 до 6 масс. % H₂O (рис. 3). Наиболее высокие ее содержания отмечены для расплавных включений в плагиоклазах и темноцветных минералах.

Наличие вкрапленников амфибола в пемзах Львиной Пасти свидетельствует о том, что становление очага происходило в условиях стабильности этого минерала. Судя по содержанию глинозема в составах амфиболов, их кристаллизация происходила при давлениях 1.4–2.1 кбар (геотермобарометрия по работам [Blundy, Holland, 1990; Holland, Blundy, 1994; Helz, 1973; Otten, 1984; Hammarstrom, Zen, 1986; Hollister et al., 1987; Molina et al., 2015; Putirka, 2016]). Эти оценки дают основание считать, что становление очага кальдеры Львиная Пасть происходило на глубинах более 4 км и насыщение водой способствовало образованию амфибола.

Давление при кристаллизации магмы в очаге перешейка Ветрового можно оценить исходя из состава флюида и температур кристаллизации, упомянутых выше. Как уже говорилось, давление дегазации было чуть ниже 1 кбар. Опираясь на содержания воды в стеклах расплавных включений и используя модель совместной растворимости H₂O и CO₂ [Papale et al., 2006], можно оценить давление насыщения и уровни содержания этих компонентов. При давлении в очаге 1 кбар растворимость СО, в расплавах перешейка Ветрового составит не более 100 ррт. Эта величина была принята как оценка максимального содержания СО₂ в расплаве. При такой концентрации СО, содержания воды в стеклах расплавных включений отвечают давлениям насыщения от 0.4 до 1.9 кбар. Большая часть значений попадает в интервал 1.0-1.2 кбар. Исходя из этих оценок, можно считать, что становление очага извержения перешейка Ветрового происходило на глубине около 3 км, отвечающей давлению дегазации. Насыщение водой при этих условиях способствовало дегазации магмы и отделению водно-углекислотного флюида.

Находка включения амфибола в наиболее кальциевой зоне плагиоклаза из пемз Львиной Пасти дает основание считать, что его образование происходило не на ранних стадиях кристаллизации расплава. В очаге



Рис. 3. Измеренные методами рамановской спектроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии содержания H_2O и расчетные [Papale et al., 2006] концентрации CO_2 в расплавах извержения перешейка Ветрового (серые кружки). Изобары взаимной растворимости H_2O и CO_2 и поля расплавов крупномасштабных извержений кислой магмы по [Wallace, 2005]. Полями выделены составы стекол расплавных включений из продуктов мощных эксплозивных извержений различных районов мира.

перешейка Ветрового образование амфибола оказалось невозможным, но на определенном этапе произошла дегазация магмы. Это явление совпало с образованием наиболее основных участков в кристаллах плагиоклаза. Опираясь на характер распределения флюидных включений в этом минерале, можно сделать заключение, что условия, приведшие к дегазации магмы, способствовали замещению раннего среднего плагиоклаза и стабилизировали плагиоклаз более основного состава вплоть до ослабления или завершения флюидоотделения [Maksimovich et al., 2017].

Содержания серы в расплавных включениях не превысили предела обнаружения 0.021 масс. % в пересчете на SO₃. Однако наличие в минеральных ассоциациях включений ангидрита, сульфидов (пирротин, пирит и сульфиды Cu и Fe) и высокие содержания серы – до 0.52 масс. % SO₃ в апатите Ветрового и до 0.60 масс. % SO₃ в апатите Львиной Пасти – свидетельствуют о значительной роли серосодержащих соединений в очагах обоих извержений.

Методом Рамановской спектроскопии удалось обнаружить небольшие примеси Н₂S в газовой фазе некоторых флюидных включений в плагиоклазе. Анализ зерен кварца, образовавшегося уже после дегазации магмы [Смирнов и др., 2017], методом газовой хромато-масс-спектрометрии показал, что газовая фаза расплавных включений содержит небольшие количества SO₂ и серосодержащих углеводородов: тиофенов и диметилдисульфида. Содержания сероводорода в этих включениях крайне незначительные. Опираясь на соотношение площадей аналитических линий воды и SO₂, можно предположить, что количество SO₂ составляет не более 0.05 от количества воды во флюиде и, таким образом, может быть соизмеримо с количеством СО₂.

Так как доля сульфидов в минеральных ассоциациях обоих кальдерных центров крайне низка, можно считать, что главную роль в перераспределении серы в очаге дацитовой магмы перешейка Ветрового играют расплав, апатит и флюид, а в очаге кальдеры Львиная Пасть – только расплав и апатит. Опираясь на данные [Edmonds, Wallace, 2017], можно принять, что флюидная фаза составляет около 0.16 объема магмы. Петрографические исследования пемз показывают, что степень закристаллизованности магмы была около 30 %. Содержание апатита, рассчитанное методом CIPW, в породах обоих кальдерных центров составляет 0.15 масс. %. Оно может быть принято за долю этого минерала в массе расплав + кристаллы, так как содержание фосфора в других вкрапленниках и стекле незначительно.

Для оценки распределения серы между концентрирующими ее фазами примем, что ее содержание в расплаве равно пределу обнаружения 0.021 масс. % SO₃, т.е. 0.008 масс. % S. Мольная доля воды во флюидных включениях составляет 0.91. Принимая, что оставшаяся часть делится поровну между сернистым газом и углекислотой, получим оценку содержания серы во флюиде около 6 масс. %. Из полученных данных и принятых допущений следует, что главным концентратором серы в водонасыщенной магме перешейка Ветрового будет флюид (около 94 % серы), что характерно для силикатных магм и хорошо согласуется с экспериментальными данными [Zajacs et al., 2012]. Оставшаяся часть серы содержится преимущественно в расплаве (около 6 %), в то время как на апатит приходится только 0.16 %. В магме кальдеры Львиная Пасть, напротив, около 94 % всей серы содержится в расплаве и оставшиеся 6 % – в апатите.

Подобно другим магмам надсубдукционных обстановок, риолитовые расплавы обоих вулканических центров обогащены хлором (рис. 4). Концентрации хлора в стеклах расплавных включений находятся в диапазоне 0.2-0.4 масс. %, при средних концентрациях 0.25-0.26. Известно, что содержания хлора в расплаве чувствительны к дегазации водонасыщенной магмы, так как хлор перераспределяется преимущественно в водный флюид [Webster et al., 1999]. Однако наши данные показывают, что вариации содержания хлора в стеклах расплавных включений Львиной Пасти аналогичны таковым для расплавных включений перешейка Ветрового, несмотря на то что магма Львиной Пасти не испытывала



Рис. 4. Вариации содержаний воды и хлора в риолитовых расплавах извержений кальдеры Львиная Пасть (1) и перешейка Ветрового (2). Составы расплавов крупномасштабных извержений кислой магмы по [Wallace, 2005] показаны контурами и залитыми квадратами. Изобары насыщения водно-хлоридным флюидом по [Webster et al., 1999].

дегазации. Это может быть связано с тем, что дегазация магмы перешейка Ветрового происходила в малоглубинном очаге при давлениях менее 1 кбар. Данные моделирования [Луканин, 2015] показывают, что дегазация при таких давлениях не приводит к существенному перераспределению хлора в водный флюид, независимо от величины его исходной концентрации в расплаве. Другой причиной может быть кристаллизация иной хлорсодержащей фазы одновременно с выделением флюида. Такими фазами в продуктах обоих извержений являются апатит и амфибол. Однако, принимая во внимание, что амфибол в магме перешейка Ветрового был нестабилен и, вероятнее всего, замещался клинопироксеном, его ролью в перераспределении хлора при эволюции риолитовых расплавов перешейка Ветрового можно пренебречь.

Опираясь на понижение температуры плавления льда во флюидных включениях и принимая, что соли представлены только хлоридом натрия, можно предположить, что содержание хлора во флюиде, выделявшемся при дегазации в очаге перешейка Ветрового, не превышает 1,5 масс. %. Расчеты показали, что, судя по соотношению объемов кристаллов, расплава и флюида, главным концентратором хлора в магме перешейка Ветрового являлся расплав (около 89 % всего хлора системы). Флюид мог содержать чуть меньше 10 % от всего хлора, в то время как в апатите его доля чуть более 1 %. Однако эти оценки являются приблизительными, так как солевой состав флюида неизвестен и может оказаться более сложным, чем хлоридно-натриевый. Уточнение характера распределения хлора требует дальнейших детальных исследований. С помощью газовой хромато-масс-спектрометрии в составе газовой фазы расплавных включений в кварце удалось установить присутствие хлорсодержащих органических соединений, относящихся к эфирам, кетонам и хлорзамещенным аминам. Это позволяет предположить, что хлор при дегазации очага перешейка Ветрового мог присутствовать во флюиде не только в виде солей, растворенных в воде, но и в виде других соединений.

Магма кальдеры Львиная Пасть, в отличие от перешейка Ветрового, не подвергалась дегазации в ходе кристаллизации минералов вкрапленников. Вместо выделения водного флюида происходила кристаллизация магнезиальной роговой обманки. В среднем содержания хлора в ней составляют 0.1 масс. %, а максимальные значения достигают 0.13 масс. %. Из этого следует, что в ходе эволюции очага хлор перераспределялся между расплавом, апатитом и амфиболом. Подсчет по петрографическим шлифам дает основание утверждать, что объемная доля амфибола составляет около 0.05 от объема стекла и вкрапленников при степени закристаллизованности магмы около 30 %, а массовая доля апатита, подобно пемзам Ветрового, -0.15 масс. %. Из этого соотношения можно оценить, что главным концентратором хлора в магме Львиной Пасти является расплав (около 94 % от всего хлора), в то время как между апатитом и амфиболом хлор распределяется поровну (приблизительно по 3 %).

Содержание фтора в риолитовых расплавах обоих вулканических центров находится на одинаковом уровне и, по данным вторично-ионной масс-спектрометрии, составляет около 0.05 масс. %. Эта величина сопоставима с содержаниями, определенными для надсубдукционных высококалиевых риолитов туфов Бишоп (Bishop Tuff), Калифорния, США [Anderson et al., 2000], но существенно ниже концентраций фтора в расплавах риолитов кальдеры Пикабо (Йеллустоун, США) (до 1.45 масс. % F), в извержениях которой принимали участие магмы, образовавшиеся под воздействием мантийного плюма [Drew et al., 2016]. Наибольшими содержаниями фтора в магмах перешейка Ветрового и кальдеры Львиная Пасть обладает апатит (см. таблицу). Апатит из пемз кальдеры Львиная Пасть несколько обеднен фтором (до 1.86 масс. %), в то время как апатит перешейка Ветрового обогащен им (до 2.06 масс. %). Учитывая, что при дегазации кислых магм фтор перераспределяется преимущественно в расплав, можно считать, что флюидная фаза перешейка Ветрового не содержит значительных количеств этого компонента. Это означает, что в очагах обоих кальдерных извержений фтор должен перераспределяться преимущественно в апатит. Однако из-за того, что апатит составляет очень небольшую долю магмы, большая часть фтора (около 82 %) содержится в расплаве.

Обсуждение результатов

Несмотря на высокие номера плагиоклазов и магнезиальность темноцветных минералов, исследование расплавных включений в них показало, что извержения связаны с эволюцией очагов низкокалиевых плагиориолитовых и плагиориодацитовых расплавов в окислительных условиях [Смирнов и др., 2016, 2017]. Признаков участия базитовых расплавов в образовании вкрапленников темноцветных минералов установлено не было. На основе детальных исследований минералов и включений минералообразующих сред в минералах пемз перешейка Ветрового было сделано предположение, что образование риолитового расплава связано с частичным дегидратационным плавлением метабазитов о. Итуруп, а кристаллизация темноцветных минералов является результатом перитектической реакции разложения амфибола, сохранившегося в виде реликтов и кристаллических включений в пироксенах, в очаге кислой магмы [Смирнов и др., 2016, 2017].

Различия в поведении воды при кристаллизации расплавов перешейка Ветрового и кальдеры Львиная Пасть позволяют считать, что становление очагов этих вулканических центров происходило на различных глубинах. Вероятно, глубина залегания очага кальдерного извержения перешейка Ветрового отвечала давлениям около 1 кбар (около 3 км). Это нижний предел стабильности амфибола [Beard, Lofgren, 1991] при температуре около 850 °C, которая была определена методами минералотермометрии и гомогенизации расплавных включений во вкрапленниках из пемз. Насыщение расплава водой при этих давлениях привело к дегазации магмы. Давление при этом могло снижаться до 0.9 кбар и, возможно, ниже, но затем восстанавливалось и стабилизировалось на уровне 1 кбар. В составе флюидной фазы помимо воды присутствовали значимые, но небольшие количества CO₂, H₂S и SO₂, а также хлорсодержащие органические соединения. Возможно также, что небольшое количество хлора присутствовало в виде водорастворимых солей.

Очаг кальдеры Львиная Пасть находился на большей глубине, отвечающей давлениям более 1 кбар. По этой причине дегазации расплава не происходило, а насыщение водой выразилось в кристаллизации роговой обманки. В обоих случаях кристаллизация минералов происходила в окислительной обстановке. Фугитивность кислорода для пемз перешейка Ветрового оценивается на уровне NNO+1.

Низкие температуры и давления (830– 930 °С и 0.9–2.0 кбар) магматических очагов не способствовали растворению углекислоты в расплавах перешейка Ветрового, и она выделялась совместно с водой при дегазации. Признаков выделения углекислотного флюида из очага кальдеры Львиная Пасть перед катастрофическим извержением зафиксировать не удалось. Следует отметить, что наиболее вероятным механизмом насыщения расплавов углекислотой является дегазация глубинных магм [Wallace, 2005; Щербаков и др., 2017], так как плавящиеся породы земной коры молодых вулканических островов не могут давать значительного количества углекислоты. Влияние глубинных базитовых магм на эволюцию очага кальдеры Львиная Пасть подтверждается наличием в туфах инородного материала, отвечающего оливин-плагиоклазовым базальтам. В туфах и пемзах перешейка Ветрового такой материал обнаружен не был, но посткальдерные образования представлены андезит-андезибазальтовым стратовулканом Клумба и дацитовыми экструзиями более основного, чем туфы, состава (рис. 1). Таким образом, для обоих вулканических центров следует предполагать взаимодействие с глубинными магмами, которые могли послужить источником углекислоты и серы [Wallace, 2005; Щербаков и др., 2017].

Несмотря на низкую концентрацию серы в расплавах перешейка Ветрового и кальдеры Львиная Пасть, минеральные ассоциации содержат небольшое количество сульфидов, сульфатсодержащего апатита и ангидрита. Все это говорит о существенной роли серы в процессе эволюции очагов обоих кальдерных центров. Сера могла поступать в магму как в процессе плавления субстрата, претерпевшего гидротермальную переработку, так и за счет дегазации очагов основной магмы. Растворимость серы в риолитовом расплаве при низких температурах и давлениях низка, и ее поступление в очаг кальдеры Львиная Пасть, по-видимому, приводило к осаждению сульфидов, обогащению апатита серой и кристаллизации ангидрита. При дегазации магмы перешейка Ветрового большая часть серы, вероятно, удалялась из очага в виде сероводорода, сернистого газа и серосодержащих органических соединений.

Расплавы обоих вулканических центров обогащены хлором. Максимальные содержания, измеренные в стеклах расплавных включений, превышают обычные для островодужных магм (рис. 4).

При дегазации магмы перешейка Ветрового хлор в значительной степени оставался связанным в расплаве, и только небольшая часть его могла удаляться с водным флюидом. В апатите фиксировалось незначительное количество хлора. В магме кальдеры Львиная Пасть основная масса хлора также содержалась в силикатном расплаве. На апатит и роговую обманку приходилось не более 10 % от общей массы этого элемента.

Заключение

Проведенные исследования позволяют расширить наши представления о режиме поведения летучих компонентов в малоглубинных очагах кислой магмы в островных дугах. Поведение воды и углекислоты определяется главным образом давлением и возможностью проявления процессов дегазации. Сера, количество которой в поверхностных эманациях современных вулканов достаточно велико, при дегазации кристаллизующейся кислой магмы, вероятнее всего, преимущественно удаляется с флюидной фазой. В очагах, где дегазации не происходит, наибольшая часть серы содержится в расплаве и только небольшая часть фиксируется в минеральных формах. Несмотря на то что значительное количество хлора при дегазации удаляется с флюидной фазой, большая его часть, как и в случае ненасыщенных флюидом магм, остается в расплаве. Фтор, как элемент наименее чувствительный к отделению флюидной фазы, концентрируется в расплаве.

Несмотря на высокую концентрацию фтора, хлора и серы в апатите, этот минерал не играет существенной роли в химическом транспорте летучих компонентов из-за небольшого количества. То же самое можно сказать и об амфиболе, когда он появляется среди кристаллизующихся минералов. Таким образом, в очагах кальдерных извержений перешейка Ветрового и зал. Львиная Пасть летучие вели себя как типичные несовместимые компоненты и основная их масса транспортировалась магматическим расплавом. В случае дегазации магмы поведение летучих определялось характером их распределения между расплавом и флюидной фазой.

Список литературы

1. Авдейко Г.П., Антонов А.Ю., Волынец О.Н. Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги. М.: Наука, 1992. 528 с.

2. Базанова Л.И., Мелекесцев И.В., Пономарева В.В., Дирксен О.В., Дирксен В.Г. Вулканические катастрофы позднего плейстоцена – голоцена на Камчатке и Курильских островах. Ч. 1. Типы и классы катастрофических извержений – главных компонентов вулканического катастрофизма // Вулканология и сейсмология. 2016. № 3. С. 3–21. https:// doi.org/10.7868/S0203030616030020 [Bazanova L.I., Melekestsev I.V., Ponomareva V.V., Dirksen O.V., Dirksen V.G. Late Pleistocene and Holocene volcanic catastrophes in Kamchatka and in the Kuril Islands. Pt. 1. Types and classes of catastrophic eruptions as the leading components of volcanic catastrophism. J. of Volcanology and Seismology, 2016, 10(3): 151–169. https://doi. org/10.1134/s0742046316030027]

3. Горшков Г.С. Вулканизм Курильской островной дуги. М.: Наука, 1967. 287 с.

4. Дегтерев А.В., Рыбин А.В., Арсланов Х.А., Коротеев И.Г., Гурьянов В.Б., Козлов Д.Н., Чибисова М.В. Катастрофические эксплозивные извержения Львиной Пасти (о. Итуруп): Стратиграфия и геохронология // Геодинамические процессы и природные катастрофы. Опыт Нефтегорска: Всерос. конф. Южно-Сахалинск, 26–30 мая 2015: сб. материалов. Владивосток: Дальнаука, 2015. Т. 2. С. 210–213.

5. Смирнов С.З., Соколова Е.Н., Рыбин А.В., Кузьмин Д.В., Тимина Т.Ю., Максимович И.А., Котов А.А., Бефус А.И., Шевко А.Я., Низаметдинов И.Р., Дегтерев А.В. Природа островодужных дацитов на примере пемз крупного кальдерного извержения перешейка Ветровой (о-в Итуруп, Курильские острова) // Петрология магматических и метаморфических формаций: материалы Всерос. петрогр. конф. с междунар. участием. Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2016. Вып. 8. С. 338–344.

6. Смирнов С.З., Рыбин А.В., Соколова Е.Н., Кузьмин Д.В., Дегтерев А.В., Тимина Т.Ю. Кислые магмы кальдерных извержений острова Итуруп: первые результаты исследования расплавных включений во вкрапленниках пемз кальдеры Львиная Пасть и перешейка Ветровой // *Тихоокеан. геология.* 2017. Т. 36, № 1. С. 50–68. [Smirnov S.Z., Rybin A.V., Sokolova E.N., Kuzmin D.V., Degterev A.V., Timina T.Y. Felsic magmas of the caldera-forming eruptions on the Iturup Island: the first results of studies of melt inclusions in phenocrysts from pumices of the Lvinaya Past and Vetrovoy Isthmus calderas. *Russian J. of Pacific Geology*, 2017, 11(1): 46– 63. https://doi.org/10.1134/s1819714017010080]

7. Луканин О.А. Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процессе дегазации гранитных магм. Сообщение I. Дегазация расплавов при снижении давления // *Геохимия.* 2015. № 9. С. 801–827. https://doi.org/10.7868/ S0016752515090046 [Lukanin O.A. Chlorine partitioning between melt and aqueous chloride fluid during granite magma. Degassing I. Decompression-induced melt degassing. *Geochemistry International*, 2015, 53(9): 786–810. https://doi.org/10.1134/s0016702915090049]

8. Мелекесцев И.В., Брайцева О.А., Сулержицкий Л.Д. Катастрофические эксплозивные извержения вулканов Курило-Камчатской области в конце плейстоцена – начале голоцена // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300, № 1. С. 175–181.

9. Новейший и современный вулканизм на территории России / [отв. ред. Н.П. Лаверов]. М.: Наука, 2005. 604 с.

10. Щербаков В.Д., Некрылов Н.А., Савостин Г.Г., Попов Д.В., Дирксен О.В. Состав расплавных включений в минералах тефр почвенно-пирокластического чехла острова Симушир // Вестн. Москов. ун-та. Серия 4: Геология. 2017. № 6. С. 35–45. [Shcherbakov V.D., Nekrylov N.A., Savostin G.G., Popov D.V., Dirksen O.V. The composition of melt inclusions in phenocrysts in tephra of the Simushir island, Central Kuriles. Moscow Univ. Geology Bull., 2018, 73(1): 31–42. https://doi. org/10.3103/s014587521801009x]

11. Anderson A.T., Davis A.M., Lu F.Q. Evolution of Bishop Tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts // *J. of Petrology*. 2000. Vol. 41 (3). P. 449–473. https://doi.org/10.1093/ petrology/41.3.449

12. Beard J.S., Lofgren G.E. Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites // *J. of Petrology*. 1991. Vol. 32 (2). P. 365–401. https://doi.org/10.1093/ petrology/32.2.365

13. Blundy J.D., Holland T.J.B. Calcic amphibole equilibria and a new amphibole-plagioclase geothermometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. Vol. 104 (2). P. 208–224. https://doi.org/10.1007/bf00306444

14. Bryan S.E., Peate I.U., Peate D.W., Self S., Jerram D.A., Mawby M.R., Marsh J.S., Miller J.A. The largest volcanic eruptions on Earth *// Earth-Science Reviews*. 2010. Vol. 102. P. 207–229. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.07.001

15. Drew D.L., Bindeman I., Loewen M.W., Wallace P.J. Initiation of large-volume silicic centers in the Yellowstone hotspot track: insights from H₂O- and F-rich quartz-hosted melt inclusions in Arbon Valley Tuff of the Snake River Plain // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. Vol. 171. Art. 10. https://doi.org/10.1007/s00410-015-1210-z

16. Edmonds M., Wallace P.J. Volatiles and exsolved vapor in volcanic systems // *Elements*. 2017. Vol. 13 (1). P. 29–34. https://doi.org/10.2113/gselements.13.1.29

17. Hammarstrom J.M., Zen E. Aluminum in hornblende: an empirical igneous geobarometer *// American Mineralogists*. 1986. Vol. 71. P. 1297–1313.

18. Helz R.T. Phase relations of basalts in their melting range at $PH_2O = 5$ kb as a function of oxygen fugacity. Pt I. Mafic phases // J. of Petrology. 1973. Vol. 14. P. 249–302.

19. Holland T., Blundy J. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. Vol. 116. P. 433–447. https://doi.org/10.1007/bf00310910

20. Hollister L.S., Grissom G.C., Peters E.K., Stowell H.H., Sisson V.B. Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons // *American Mineralogists*. 1987. Vol. 72. P. 231–239.

21. Kotov A.A., Smirnov S.Z., Maksimovich I.A., Plechov P.Yu., Chertkova N.V., Befus A.I. Water in melt inclusions from phenocrysts of dacite pumice of the Vetrovoy Isthmus (Iturup Island, Southern Kuriles) // *IOP Conf. Ser.: Earth Environment. Sci.* 2017. Vol. 110. P. 012009. https://doi.org/10.1088/1755-1315/110/1/012009

22. Maksimovich I.A., Smirnov S.Z., Kotov A.A., Timina T.Yu., Shevko A.Ya. Magma storage constrains by compositional zoning of plagioclase from dacites of the caldera forming eruptions of Vetrovoy Isthmus and Lvinaya Past' Bay (Iturup Island, Kurile Islands) // *IOP Conf. Ser.: Earth Environment. Sci.* 2017. Vol. 110. P. 012015. https:// doi.org/10.1088/1755-1315/110/1/012015

23. Molina J.F., Moreno J.A., Castro A., Rodríguez C., Fershtater G.B. Calcic amphibole thermobarometry in metamorphic and igneous rocks: New calibrations based on plagioclase/amphibole Al-Si partitioning and amphibole/liquid Mg partitioning // *Lithos.* 2015. Vol. 232. P. 286–305. https://doi. org/10.1016/j.lithos.2015.06.027

24. Oppenheimer C. Volcanic degassing // In Treatise on Geochemistry. 2003. Vol. 3. P. 123–166. https://doi. org/10.1016/b0-08-043751-6/03020-6

25. Otten M.T. The origin of brown hornblende in the Artfjället gabbro and dolerites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1984. Vol. 86. P. 189–199.

26. Putirka K.D. Thermometers and barometers for volcanic systems // *Rev. in Mineralogy and Geochemistry*. 2008. Vol. 69. P. 61–120. https://doi.org/10.2138/rmg.2008.69.3

27. Putirka K. Amphibole thermometers and barometers for igneous systems and some implications for eruption mechanisms of felsic magmas at arc volcanoes *// American Mineralogist.* 2016. Vol. 101. P. 841–858.

28. Panjasawatwong Y., Danyushevsky L.V., Crawford A.J., Harris K.L. An experimental-study of the effects of melt composition on plagioclase-melt equilibria at 5-kbar and 10-kbar – implications for the origin of magmatic high-An plagioclase // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1995. Vol. 118 (4). P. 420-432. https://doi.org/10.1007/s004100050024

29. Papale P., Moretti R., Barbato D. The compositional dependence of the saturation surface of $H_2O + CO_2$ fluids in silicate melts // *Chemical Geology*. 2006. Vol. 229. P. 78–95. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.013

30. Pletchov P.Y., Gerya T.V. Effect of H₂O on plagioclase-melt equilibrium // *Experiment in Geosciences*. 1998. Vol. 7, N 2. P. 7–9. URL: http://library. iem.ac.ru/exper/v7_2/khitar.html#pletchov (дата обранцения: 1.11.2018)

31. Scaillet B., Pichavant M. Experimental constraints on volatile abundances in arc magmas and their implications for degassing processes // *Volcanic Degassing* / Oppenheimer C., Pyle D.M., Barclay J., eds. Geol. Soc., London, Spec. Publ. 2003. Vol. 213 (1). P. 23–52. https://doi.org/10.1144/gsl.sp.2003.213.01.03

32. Sisson T.W., Grove T.L. Experimental investigations of the role of H_2O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. Vol. 113 (2). P. 143–166. https:// doi.org/10.1007/bf00283225

33. Taran Yu., Zelenski M., Chaplygin I., Malik N., Campion R., Inguaggiato S., Pokrovsky B., Kalacheva E., Melnikov D., Kazahaya R., Fischer T. Gas emissions from volcanoes of the Kuril Island Arc (NW Pacific): Geochemistry and fluxes // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2018. Vol. 19 (6). P. 1859–1880. https://doi. org/10.1029/2018GC007477

34. Wallace P.J. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data // *J. Volcan. Geotherm. Res.* 2005. Vol. 140. P. 217–240. https://doi.org/10.1016/j. jvolgeores.2004.07.023

35. Webster J.D., Kinzler R.J., Mathez E.A. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. Vol. 63 (5). P. 729–738. https:// doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00043-5

36. Zajacz Z., Candela P.A., Piccoli P.M., Sanchez-Valle C. The partitioning of sulfur and chlorine between andesite melts and magmatic volatiles and the exchange coefficients of major cations // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2012. Vol. 89. P. 81–101. https://doi.org/10.1016/j. gca.2012.04.039

Сведения об авторах

СМИРНОВ Сергей Захарович, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, ТИМИ-НА Татьяна Юрьевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, БУЛЬБАК Тарас Александрович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, КУЗЬМИН Дмитрий Владимирович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ТОМИЛЕНКО Анатолий Алексеевич, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник – лаборатория термобарогеохимии, ШЕВКО Артем Яковлевич, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории прогнозно-металлогенических исследований – Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск; МАКСИМОВИЧ Иван Андреевич, аспирант, КОТОВ Алексей Андреевич, студент – Новосибирский государственный университет, Новосибирск; РЫБИН Александр Викторович, кандидат геолого-минералогических наук, руководитель лаборатории вулканизма и вулканоопасности – Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск.