



## Водно-осажденная сера вулканов Головнина и Менделеева (остров Кунашир, Южные Курильские острова, Россия)\*

А. И. Малышев<sup>@</sup>, Л. К. Малышева

<sup>@E-mail:</sup> malyshev@igg.uran.ru

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварыцкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**Резюме.** Принято считать, что сера вулканических озер имеет экзогенное происхождение и образуется в результате взаимодействия вулканических газов друг с другом и с атмосферным кислородом в водной среде. Данная работа содержит описание отложений водно-осажденной серы, выяснение условий и причин их образования, оценку значения этих отложений в общем генезисе серы вулканических озер. Выполненные полевые, лабораторные и теоретические исследования с учетом ранее полученных результатов не подтверждают экзогенное происхождение серы вулканических озер. Серы гидротермальных источников на поверхности, на дне вулканических озер, морей и океанов имеет исключительно эндогенное (конденсатное) происхождение. Коллоидная сера также имеет эндогенное (конденсатное) происхождение и не осаждается в турбулентных и конвективных водных потоках, постепенно разрушаясь в реакциях диспропорционирования серы. Водные отложения мелкокристаллической серы возникают в специфических условиях пресыщенной концентрации серной суспензии и являются таким же локальным явлением, как и образование игольчатой кристаллической серы вокруг газовых выходов на наземных термальных полях.

**Ключевые слова:** самородная сера, конденсация, колloid, вулкан Головнина, вулкан Менделеева

## Water-deposited sulfur of Golovnin and Mendeleev volcanoes (Kunashir Island, Southern Kuril Islands, Russia)

Aleksandr I. Malyshev<sup>@</sup>, Lidiia K. Malysheva

<sup>@E-mail:</sup> malyshev@igg.uran.ru

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

**Abstract.** It is generally believed that the sulfur of volcanic lakes is of exogenous origin and is formed as a result of the interaction of volcanic gases with each other and with atmospheric oxygen in the aquatic environment. This work contains descriptions the deposits of water-deposited sulfur, at clarifying the conditions and causes of their formation, and at assessing the importance of these deposits in the general genesis of sulfur in volcanic lakes. The conducted field, laboratory, and theoretical studies, taking into account the previously obtained results, do not confirm the exogenous origin of sulfur in volcanic lakes. Sulfur from hydrothermal springs on the surface and at the bottom of volcanic lakes, seas, and oceans is exclusively of endogenous (condensate) origin. Colloidal sulfur also has an endogenous (condensate) origin and does not precipitate in turbulent and convective water flows, gradually collapsing in sulfur disproportionation reactions. Aqueous deposits of fine crystalline sulfur occur under specific conditions of a saturated concentration of sulfur suspension. These deposits are the same local phenomenon as the formation of needle-shaped crystalline sulfur around gas outlets in terrestrial thermal fields.

**Keywords:** native sulfur, condensation, colloid, Golovnin volcano, Mendeleev volcano

\* Полный текст данной статьи на английском языке размещен на сайте журнала: <http://journal.igg.ru/web/full/f-e2025-4-9.pdf>

The full text of this article in English can be found on the website of the «Geosystems of Transition Zones» journal: <http://journal.igg.ru/web/full/f-e2025-4-9.pdf>

**Для цитирования:** Малышев А.И., Малышева Л.К. Водно-осажденная сера вулканов Головнина и Менделеева (остров Кунашир, Южные Курильские острова, Россия). *Геосистемы переходных зон*, 2025, т. 9, № 4, с. 452–477. <https://doi.org/10.30730/gtrz.2025.9.4.452-477>; <https://www.elibrary.ru/zblqvw>

**For citation:** Malyshev A.I., Malysheva L.K. Water-deposited sulfur of Golovnin and Mendeleev volcanoes (Kunashir Island, Southern Kuril Islands, Russia). *Geosistemy perekhodnykh zon* = *Geosystems of Transition Zones*, 2025, vol. 9, No. 4, 24 p. URL: <http://journal.imgur.ru/web/full/f-e2025-4-9.pdf>; <https://doi.org/10.30730/gtrz.2025.9.4.452-477>

## Финансирование и благодарности

Исследования проведены в рамках государственного задания Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН (№ 124020400013-1) с использованием совместного исследовательского центра «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.

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 и дополнительные данные для публикации; администрации и сотрудникам Курильского заповедника за помощь в проведении исследований.

## Funding and Acknowledgements

The studies are carried out as a part of the IGG UB RAS state assignment (No. 124020400013-1) using the "Geoanalitik" shared research facility of the IGG UB RAS.

The authors express their gratitude to D.A. Zamyatin, N.S. Chebykin, and L.V. Leonova for consultations and assistance in working with a scanning electron microscope; to V.I. Silaev for advice on the mineralogy of sulfur deposits and providing additional data for publication; and to the administration and staff of the Kuril Reserve for their help in conducting research.

## Введение

Сера – одно из основных летучих веществ, обеспечивающих магматическую активность (Ф.А. Перре: «Газ является активным веществом, а магма – его носителем!» [1, с. 36]). Критическая температура серы составляет 1040 °С. Давление насыщенных паров серы уменьшается с понижением температуры. Поэтому относительное увеличение ее содержания в составе вулканических газов обычно указывает на поступление новых порций ювенильного материала и используется при прогнозировании вулканической активности. Физико-химические свойства серы делают ее одним из ключевых факторов рудообразования [2], которое обеспечило человечество запасами сульфидных и постсульфидных оксидных руд, а также залежами самородной серы.

В представлениях о формировании вулканогенных месторождений самородной серы преобладают две точки зрения. Одна из них [3] рассматривает серу как конечный продукт гидротермального процесса рудообразования. Другая [4, 5] исходит из естественного круговорота серы, при котором накопление ее промышленных концентраций происходит в водной среде. Обе точки зрения сходятся

в отношении озер в кратерах вулканов. Серу здесь, по мнению исследователей, имеет экзогенное происхождение и образуется в результате взаимодействия вулканических газов друг с другом и с атмосферным кислородом в водной среде.

Коллоидная сера занимает центральное место в концепции хемогенно-осадочного генезиса самородной серы в вулканических озерах [6–9]. С.И. Набоко [7, с. 100–103] писала об образовании серы в вулканических озерах кальдеры Головнина: «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».

В предыдущих исследованиях мы не обнаружили отложений коллоидной серы в кальдере вулкана Головнина [10] и пришли к выводу, что сера в озерах кальдеры представляет собой преимущественно эндогенный конденсат. Мы не отрицаем этого вывода, но считаем, что исследования водно-осажденной серы

остались тогда незавершенными. Данная работа направлена на устранение возникшего пробела. Цель исследований: определить значение водного осаждения серы в общем генезисе ее вулканогенных месторождений, подтвердить или опровергнуть участие коллоидной серы в осадкообразовании и ее хемогенный генезис. Это позволяет более детально и объективно оценить важность коллоидной серы в формировании отложений вулканических озер в кальдере Головнина. Поскольку Набоко [7] приводит отложения термальных источников на вулкане Менделеева в качестве примера залежей коллоидной серы, в этой работе мы расширили географию исследований, включив в нее эти объекты.

## Методы

Работа основана на полевых наблюдениях и исследованиях, проведенных в основном в сентябре 2024 г. и частично в 2021–2023 гг. В ходе исследований осматривались известные по литературным данным и собственным наблюдениям отложения водно-осажденной серы, оценивалось их распространение и мощность отложений, обращалось внимание на наличие или отсутствие газовых выходов и отложений воздушно-осажденной серы в окрестностях сероутлашающих термальных источников. Пробы водного осадка отбирались по возможности без нарушения его целостности вместе с водой в герметические емкости. Температуру измеряли цифровым термометром с выносным датчиком с рабочим диапазоном измерений от  $-20$  до  $+300$  °С и точностью  $\pm 1$  °С. Измерения pH выполнялись двумя pH-метрами (диапазон 0.00–14.00 pH, точность  $\pm 0.01$  pH) после охлаждения воды до температуры менее 60 °С.

Микроструктуру донных осадков, после длительного (не менее месяца) отстаивания отобранных образцов водных отложений, слива избыточной воды и высушивания, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA LANS с приставками EMF и DORE INCA Energy350X-Max50

и NordlysNano (Oxford Instruments). Состав осадка определяли при помощи спектрального сканирования. При наличии самородной серы анализировались размеры и морфология ее минеральных выделений с контролем наличия в осадке коллоидных частиц (размерность менее 1 мкм).

В теоретической части обсуждения результатов используется молекулярно-химическое моделирование, подробно рассмотренное в [10].

## Вулканологическая обстановка

Вулканы Менделеева и Головнина (рис. 1) расположены в южной части о. Кунашир, самого южного острова Курильской островной дуги.

### Вулкан Менделеева

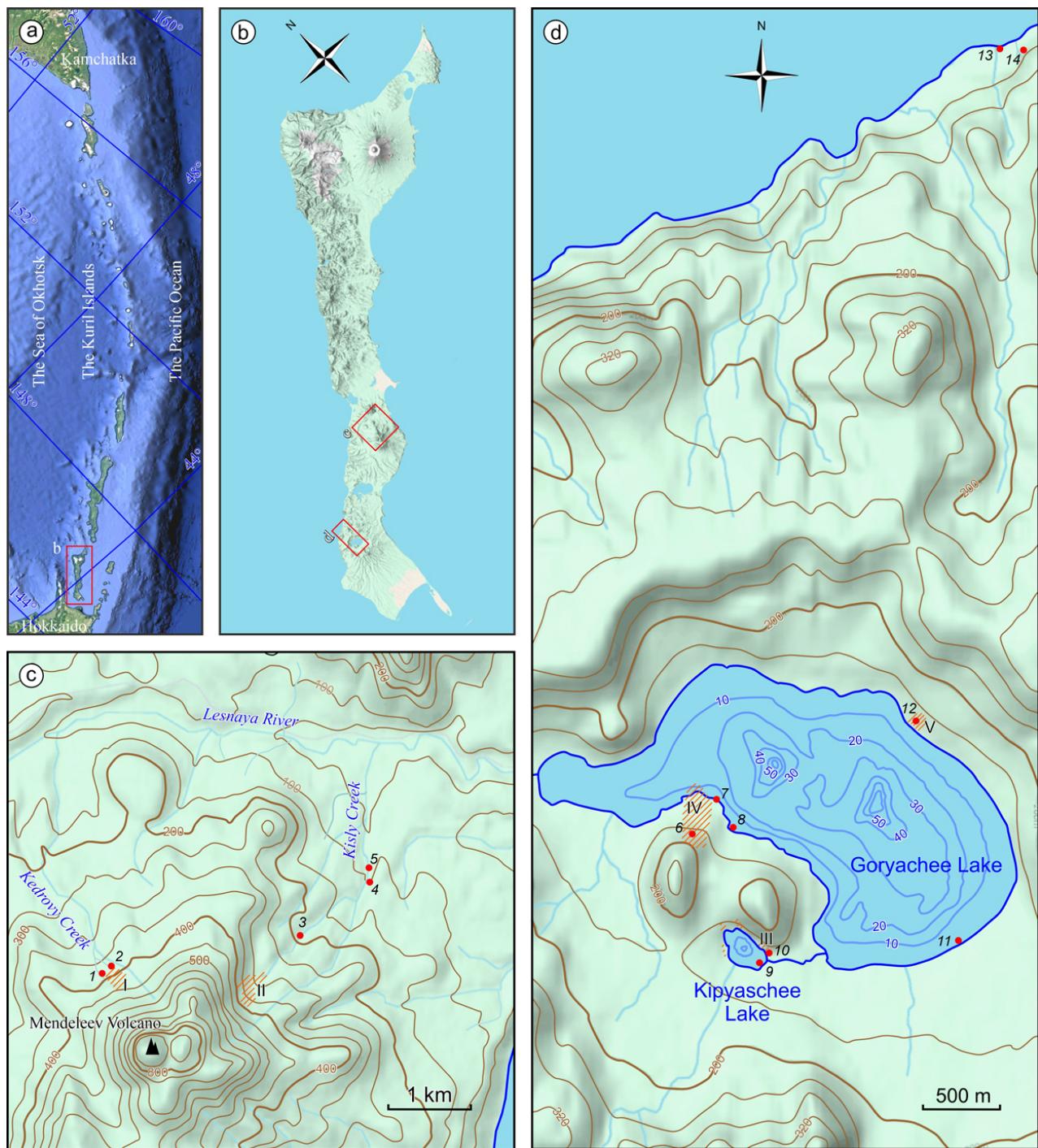
Вулкан Менделеева (43.98 N, 145.73 E, высота 896 м) имеет сложное строение. Согласно [12], он состоит из трех вложенных друг в друга кальдерно-кратерных депрессий ( $6 \times 9$ ;  $3 \times 3.5$ ;  $1 \times 1$  км) и экструзивного купола высотой около 400 м, заполняющего внутреннюю депрессию. Лавы купола имеют дацитовый состав. Остальная часть вулкана состоит из андезитовых и андезибазальтовых лавовых потоков. Фундаментом вулкана являются вулканические неогеновые структуры.

Согласно радиоуглеродному анализу, возраст экструзивного купола составляет около 2600 лет [12]. Текущая активность вулкана ограничена термальными полями, расположенными на расстоянии 1–1.5 км от вершины на высоте от 300 до 500 м над уровнем моря. Северо-Западное поле (рис. 1, I) и Северо-Восточное поле (рис. 1, II) наиболее активны. На общем фоне спокойной фумарольной активности здесь периодически происходят газовые выбросы и взрывы. На Северо-Западном термальном поле также иногда изливаются серные и серно-opalовые лавы.

На склонах вулкана известно несколько групп термальных источников. Нас интересуют

отложения серы в кислых горячих источниках, расположенных в верховьях Кедрового ручья (рис. 1 с, точки 1 и 2) и в среднем течении Кислого ручья (рис. 1 с, точки 3–5).

Подробное описание этих и других гидротермальных источников вулкана, а также гидротермальной системы вулкана Менделеева в целом приведено в [13].



**Рис. 1.** (а) Курильские острова, (б) о. Кунашир, (с) вулкан Менделеева, (д) кальдера Головнина. I–V – термальные поля: Северо-Западное (I) и Северо-Восточное (II) вулкана Менделеева; Центральное Восточное (III), Центральное Западное (IV) и Черепаховое поле (V) вулкана Головнина. 1–14 – точки наблюдения.

**Fig. 1.** (a) The Kuril Islands, (b) Kunashir Island, (c) Mendeleev volcano, (d) Golovnin caldera. I–V, thermal fields: North-Western field (I) and North-Eastern field (II) of Mendeleev volcano; Central East field (III), Central West field (IV), and Cherepakhovoc field (V) of Golovnin caldera. 1–14, observation points.

## Вулкан Головнина

Вулкан Головнина (48.87 N, 145.50 E, максимальная высота 547 м) представляет собой кальдеру, которая возникла ~38 тыс. лет назад [14] и имеет диаметр около 6 км. В посткальдерный период вулканическая активность привела к образованию экструзивных куполов андезит-дацитового состава [15], одного снаружи кальдеры и четырех внутри нее. В кальдере расположены два вулканических озера.

Кипящее озеро (135 м н.у.м., площадь 0.05 км<sup>2</sup>) расположено у южного подножия Центрального Восточного купола (рис. 1 d) и занимает часть кратера, образовавшегося в результате последнего сильного извержения вулкана. Средняя температура воды на поверхности озера составляет 35–37 °C. Вода Кипящего озера стекает в озеро Горячее по ручью длиной около 400 м. Общий сток из озера в основном обеспечивается горячими источниками, бьющими со дна озера [13, 16]. Основной газогидротермальный поток приурочен к глубоководной части озера. Максимальная глубина озера составляет 25 м [16]. Есть свидетельства существования расплава серы на дне озера [11].

Горячее озеро (128 м н.у.м., площадь 2.94 км<sup>2</sup>) расположено в северо-восточной части кальдеры (рис. 1 d). Температура поверхностного слоя воды в озере в сентябре составляет 17–18 °C. Средняя глубина озера 20 м. В западной и восточной частях озера находятся два подводных кратера. Глубина озера здесь достигает 60 м. Оба кратера демонстрируют газогидротермальную активность. Река Озерная вытекает из озера на западе и через 2 км впадает в Охотское море.

Последнее сильное извержение произошло около 1300–1420 гг. нашей эры [17] у южного подножия Центрального Восточного купола. В настоящее время вулкан проявляет эпитетермальную ( $T < 400$  °C) вулканическую активность. Она локализована в основном в пределах термальных полей и проявляется в виде фумарол, горячих источников и небольших грязевых котлов. Наиболее активны Центральное Восточное, Центральное Западное и Черепаховое термальные поля (рис. 1). Горя-

чие источники с водно-осажденной серой также присутствуют на внешних склонах вулкана со стороны Охотского моря. Вулкан время от времени демонстрирует эпитетермальную эффективную активность: в августе 1979 г. произошло три эпизода излияния расплава серы [18], в сентябре 2022 г. нами были обнаружены серно-опаловый поток и излияние геля кремниевой кислоты [19]. Есть косвенные свидетельства выбросов газа: летом 1980 г. лес погиб полосой шириной более 100 м, протянувшейся на несколько километров от побережья оз. Горячее на юго-запад [18].

## Результаты

### *Водно-осажденная сера на вулкане Менделеева*

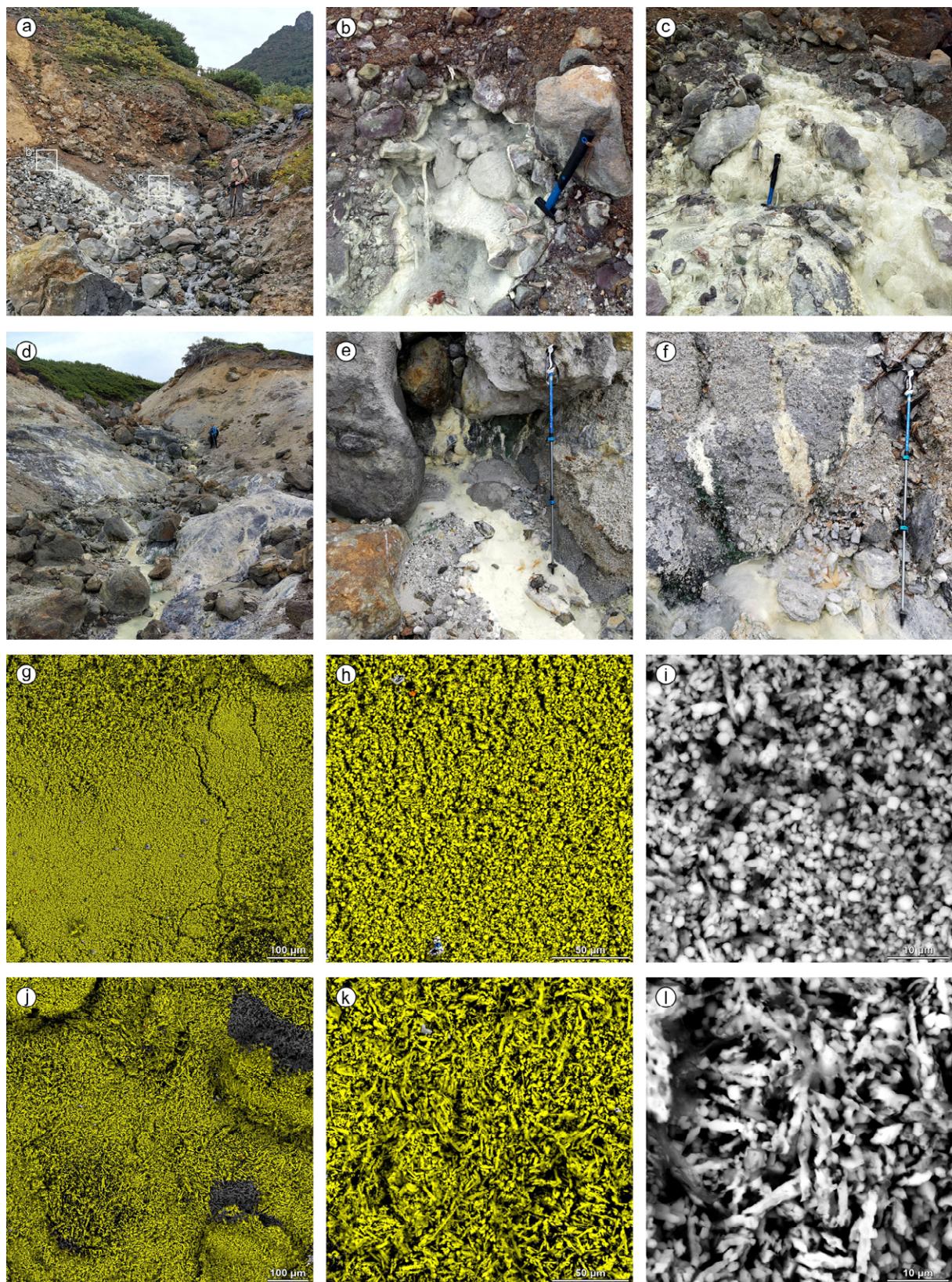
#### *Отложения Кедрового ручья*

Наиболее известны среди исследователей, местных жителей и туристов отложения водно-осажденной серы в верховьях ручья Кедровый (рис. 1 с, точки 1 и 2). Горячие источники с водно-осажденной серой расположены в двух оврагах у подножия Северо-Западного термального поля. Согласно [13], источники относятся к сульфатному типу термальных вод.

Водно-осажденная сера в северо-западном овраге (рис. 1 с, точка 1) присутствует на двух участках.

Верхний участок (рис. 2 а–с) расположен на высоте 391 м н.у.м. в 40 м от окончания опаловых и серно-опаловых пород термального поля. Отложения водно-осажденной серы берут начало из двух термальных источников в борту оврага. Один из горячих источников (рис. 2 б) имеет температуру 55 °C и pH = 1.55, второй (рис. 2 с) – 56 °C и pH = 1.21. Вода в обоих источниках прозрачна, газовые выходы отсутствуют.

На выходе термальных источников водные отложения серы незначительны. В трех-пяти метрах от истоков водные потоки из обоих горячих источников сливаются в один. Толщина отложений водной серы здесь максимальна – до 1 см на поверхности обломков пород



**Рис. 2.** Водно-осажденная сера в верховьях Кедрового ручья на вулкане Менделеева (а–ф) и ее СЭМ-изображения (г–л). Условные цвета спектрального картирования для фотографий г, х, ж, к: желтый – самородная сера, оранжевый – сульфид железа, светло-серый – диоксид кремния, от темно-серого до черного – спектральные тени. Остальные пояснения см. в тексте.

**Fig. 2.** Water-deposited sulfur in the upper reaches of the Kedrovyy Creek on Mendeleev volcano (a–f) and its SEM-images (g–l). The conventional colors of spectral mapping for images g, h, j, k: yellow, native sulfur; orange, iron sulfide; light gray, silicon dioxide; dark gray to black, spectral shadows. See the text for explanations.

на дне потока и до 10 см в пустотах между ними. Отложения серы имеют белый цвет со слабым желтым оттенком. Они рыхлые, слабосвязанные и легко разрушаются при малейшем прикосновении и в виде белесой муты уносятся водным потоком. Толщина отложений серы быстро уменьшается вниз по течению термального ручья, и на расстоянии 13 м от источников отложения полностью исчезают. Термальный водный поток здесь имеет температуру 50 °С, pH = 1.38, а протекающий по параллельному руслу и не имеющий отложений серы водный поток – температуру 36 °С и pH = 1.76.

Нижний участок северо-западного оврага с отложениями водно-осажденной серы находится в 35 м от верхних горячих источников на высоте 377 м н.у.м. Водные отложения серы начинаются здесь с выхода термальной воды в углублении на дне одного из русел ручья. Видимых газовых выходов нет. Термальная вода донного источника имеет температуру 51 °С, температура воды в ручье перед источником (выше по течению) составляет 40 °С. Значения pH примерно одинаковы в термальном источнике и в ручье перед термальным выходом – 1.75 и 1.78 соответственно. Как и на верхнем участке, водные отложения серы минимальны на выходе термальной воды, достигают максимальной толщины 4–5 мм на расстоянии 3–5 м от истока и полностью исчезают на расстоянии 14.5 м.

Повышенная температура термальной воды обуславливает ее интенсивное испарение в условиях прохладного климата. Судя по сильному запаху, вместе с парами воды выделяется сероводород. Интенсивность запаха (выделения сероводорода) коррелирует с толщиной и площадью водных отложений серы. Запах незначителен в районе самих источников, становится сильным в испарениях из зон максимального отложения серы, а затем ниже по течению ослабляется до обычного запаха, свойственного сульфатным термальным водам.

Водные отложения серы в северном овраге (рис. 1, точка 2; рис. 2 d) тоже находятся на высоте 375–395 м н.у.м. Водно-осажденная сера приурочена к многочисленным тер-

мальным источникам на дне оврага (рис. 2 e) и просачиваниям воды в его бортах (рис. 2 f). Общая протяженность отложений серы на дне оврага составляет чуть более 50 м. Максимальная протяженность отложения серы из одиночного термального источника не превышает 15 м. Многочисленные просачивания воды в бортах оврага формируют короткие (20–50 см) шлейфы водно-осажденной серы. Сближенные группы источников формируют общий шлейф серных отложений на дне оврага и вместе с изолированными источниками создают штрихпунктирный облик отложений водной серы. Толщина отложений серы обычно составляет несколько миллиметров, в редких случаях достигая 1 см.

Максимальный дебит источников в северном овраге ниже дебита источников верхнего участка северо-западного оврага. Температура воды в источниках варьирует в зависимости от дебита от 53 °С в крупных источниках до 18 °С в мелких просачиваниях воды в бортах оврага; pH = 1.2–1.8. Выходы газов отсутствуют. Запах сероводорода в испарениях термальных вод коррелирует с толщиной и площадью водных отложений серы. Отложения воздушно-осажденной серы на камнях и растительности за пределами водных потоков отсутствуют.

Частицы водно-осажденной серы (рис. 2 g–l) представлены низкотемпературной ромбической α-серой и серными шариками. Кристаллические формы серы – это скелетные кристаллы в форме копья, усеченные бипирамиды и призматические кристаллы. Кроме серы в водных отложениях присутствуют редкие микрочастицы опала и сульфидов железа. СЭМ-изображения серы из нижнего (рис. 2 g–i) и верхнего (рис. 2 j–l) участков в северо-западном овраге (рис. 1, точка 1) приведены в качестве примера. В водно-осажденной сере верхнего участка доминируют копьевидные скелетные кристаллы размером до 50 мкм. В сере нижнего участка преобладают серные сферулы диаметром 1–3 мкм, копьевидные скелетные кристаллы встречаются реже, и их продольный размер не превышает 15 мкм. Минимальный поперечный

размер частиц водно-осажденной серы ограничен примерно 1 мкм в обоих случаях. Микроструктурные характеристики водной серы в северном овраге (рис. 1, точка 2) аналогичны и варьируют в зависимости от условий: более крупнозернистая сера характерна для термальных источников с более высоким дебитом и объемом отложений серы.

Пространственное положение и объемы водно-осажденной серы не менялись в течение всего 4-летнего периода наших наблюдений.

Также есть несколько кипящих источников с вытекающими из них термальными ручьями в пределах самого Северо-Западного термального поля. Вода в них прозрачна, имеет сульфатно-хлоридный состав [13] при температуре 96–97 °С и pH = 1.9–2.1. Водно-осажденная сера в них отсутствует, тогда как воздушно-осажденная сера вполне обычна на породах над кипящими источниками с газовыми выходами (рис. 3).

#### *Отложения в Кислом ручье*

Истоки Кислого ручья расположены на Северо-Восточном термальном поле (рис. 1, II). Здесь многочисленные ручейки, стекающие со склонов вулкана Менделеева, группируются в двух оврагах. Газовые выходы (до 98 °С) находятся в опал-серно-сульфидных скалах в бортах этих оврагов. Термальные источники, водные и грязевые котлы

(и, соответственно, водно-осажденная сера) в пределах Северо-Восточного термального поля отсутствуют.

Верхне-Менделеевские термальные источники находятся вниз по течению Кислого ручья примерно в 800 м от Северо-Восточного термального поля. Многочисленные газовые выходы, кипящие водные и грязевые котлы и парящие опал-серно-сульфидные скалы находятся в русле ручья и на его берегах на протяжении 120 м. Источники имеют сульфатный состав вод [13] с pH < 2.5 и температурой до 100 °С. В кипящих источниках водно-осажденная сера отсутствует, тогда как воздушно-осажденная сера вполне обычна на поверхности нависающих над источниками пород (аналогично рис. 3). Сильный запах сероводорода сопровождает все газовые выходы.

Водно-осажденная сера присутствует в нижней части Верхне-Менделеевских источников (рис. 1, точка 3) в обрыве левого берега Кислого ручья на высоте 178 м н.у.м. и на 1–1.5 м выше уровня воды в ручье. Отложения водной серы представлены (рис. 4) небольшими шлейфами в просачиваниях термальных вод, серно-опаловыми сталактитами и отложениями серы в небольшой луже под сталактитами. Из этой лужи вытекает ручеек, в котором отложения серы прослеживаются на расстояние около 1.5 м.

Температура воды, тонкими струйками льющейся из сталактитов, составляет 57 °С. Термальные выходы воды с осажденной серой имеют температуру от 52 до 71 °С. Газовые выходы на участке осаждения водной серы отсутствуют, однако сами отложения источают сильный запах сероводорода.

Небольшой активный грязевой котел (рис. 4 с) расположен на этом же берегу Кислого Ручья в 6 м от обрыва с серно-опаловыми сталактитами на вершине холма термальных глин под уступом серно-опаловых пород. Булькающая грязь в котле имеет температуру 83 °С, температура поверхности окружающих термальных глин 50 °С.



**Рис. 3.** Один из кипящих источников Северо-Западного термального поля. Водно-осажденная сера на дне источника отсутствует, воздушно-осажденная сера отмечена на поверхности нависающих над источником пород.

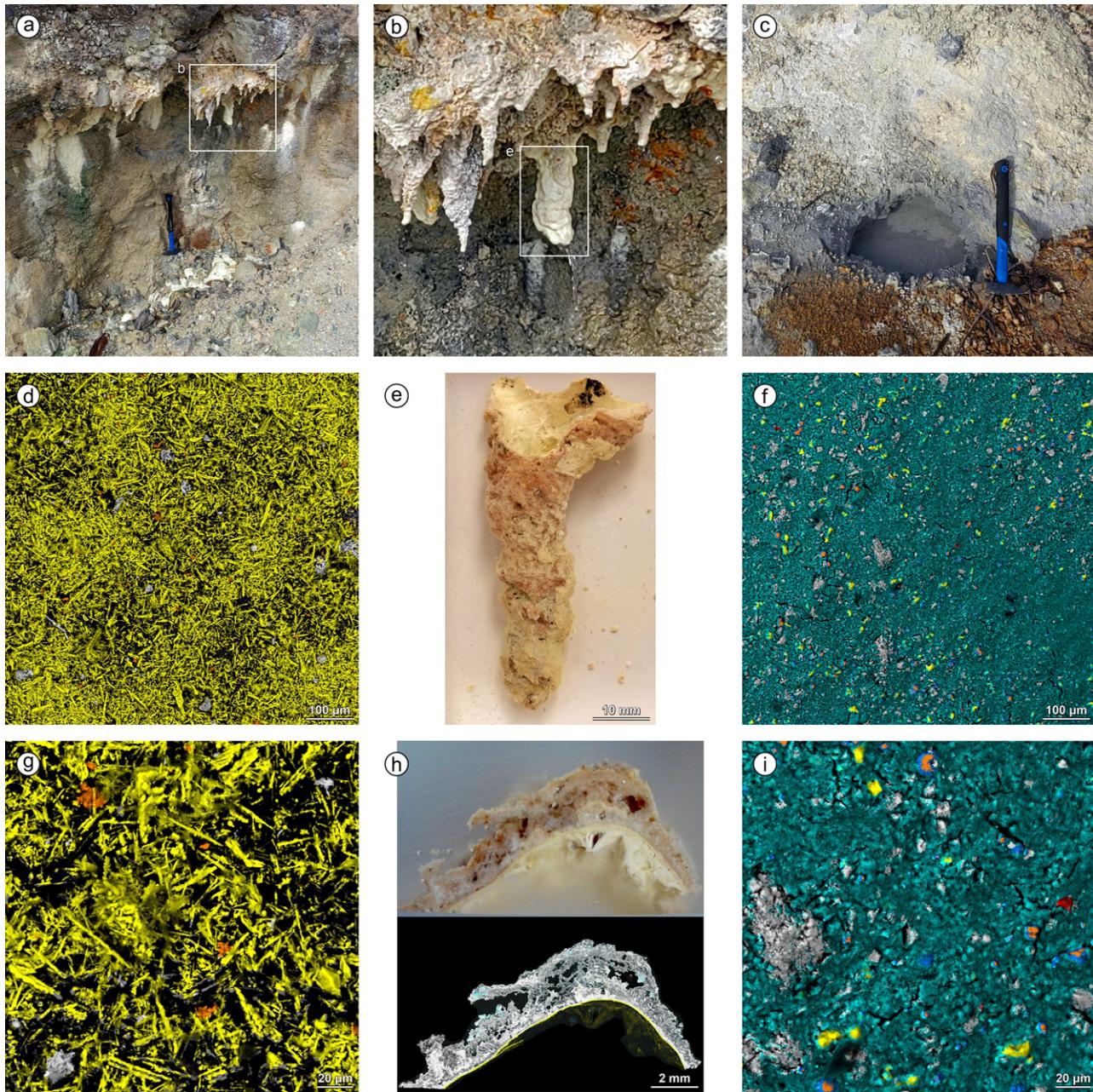
**Fig. 3.** One of the boiling springs of the North-Western thermal field. Water-deposited sulfur is absent at the bottom of the spring, but air-deposited sulfur is present on the surface of the rocks overhanging the spring.

Образец грязи из этого котла использован для контроля наличия и вида водно-осажденной серы в грязевых котлах.

Просачивания термальных вод с короткими (0.5–1.5 м) шлейфами водно-осажденной

серы обнаружены также в 80 м ниже по течению Кислого ручья (168 м н.у.м.) в основании свежей обвалной осыпи левого берега.

Микроструктурный анализ водно-осажденной серы из просачиваний и серно-опаловых



**Рис. 4.** Отложения серы в воде Верхне-Менделеевских термальных источников. Условные цвета спектрального картирования для фотографий d, g, h (нижняя часть), f, i: желтый – самородная сера; оранжевый – сульфид железа; светло-серый – диоксид кремния; голубой – алюмосиликаты (глинистые минералы); синий – силикаты, содержащие Fe, Mg или Ca (частицы породообразующих минералов вулканических пород); красный – диоксид титана; от темно-серого до черного – спектральные тени. Белые прямоугольники с буквенным обозначением здесь и далее показывают участки, отображенные с увеличением на части рисунка с соответствующим буквенным обозначением. Остальные пояснения см. в тексте.

**Fig. 4.** Water-deposited sulfur of the Upper Mendeleev thermal springs. Conventional spectral mapping colors for images d, g, h (lower part), f, i: yellow, native sulfur; orange, iron sulfide; light gray, silicon dioxide; light blue, aluminosilicates (clay minerals); dark blue, silicates containing Fe, Mg, or Ca (particles of rock-forming minerals of volcanic rocks); red, titanium dioxide; dark gray to black, spectral shadows. The white rectangles with the letter designation here and below show the areas displayed with magnification on the part of the picture with the corresponding letter designation. See the text for explanations.

сталактитов показал, что в ней доминируют копьевидные или игольчатые скелетные кристаллы ромбической серы с размерами по вытянутой оси до 60 мкм (рис. 4 d, g). Дипирамиды (до 20 мкм) и призматические кристаллы имеют подчиненное значение. Отмечены также частицы опала и сульфидов железа. Частицы с поперечными размерами менее 1 мкм в осажденном материале отсутствуют.

Губчатый опал является основой серно-опаловых сталактитов (рис. 4 b, e, h). В качестве примеси содержит глинистые алюмосиликаты и редкие включения  $TiO_2$ . Игольчатые кристаллы серы покрывают не только внешнюю, но и внутреннюю поверхность сталактитов. Тонкий слой серы на границе с губчатым опалом обогащен микрочастицами  $TiO_2$  с размерами 1–2 мкм.

Глинистые алюмосиликаты доминируют в веществе грязевого котла (рис. 4 c, f, i). Вторым по распространенности является опал с размерами частиц до 100 мкм. Серы имеет подчиненное значение и представлена оплавленными частицами неправильной формы с размерами 3–20 мкм. Частицы сульфидов железа, диоксида титана и силикатных минералов вулканических пород также присутствуют, имеют аналогичные размеры, но меньшую распространенность по сравнению с серой.

Нижне-Менделеевские источники находятся на расстоянии 1.3 км на северо-восток от Верхне-Менделеевских, имеют хлоридно-сульфатный состав вод [13] и образуют две группы (по названию наиболее крупного источника): группа Поворотного источника (95–100 м н.у.м.) и группа Купального источника (84 м н.у.м.).

Группа Поворотного источника расположена в пойме Кислого ручья вдоль его берегов. Есть небольшие выходы газа на отмели в центре русла. Поворотный источник находится у левого берега ручья и имеет температуру 42 °С и pH = 1.9. Серы в его донных отложениях отсутствует. Легкий налет водно-осажденной серы обнаружен в пределах данной группы лишь в одном слабом, но наиболее высокотемпературном (70 °С, pH = 1.7) термальном источнике у правого берега ручья. Здесь находится небольшая лужа термальной воды с отложениями серы (рис. 5 a). Из лужи вытекает небольшой ручеек, в котором шлейф водных отложений серы прослеживается на расстояние около 3 м. Газовых выходов нет, но запах сероводорода ощущается.

Опал доминирует в веществе донных отложений этого термального источника (рис. 5 d–f). Серы присутствует в меньшем, но сопоставимом с опалом количестве. Она представлена сравнительно крупными (до 0.25 мм) призматическими кристаллами и бипирамидами. Частицы серы с размерами менее микрона не обнаружены. Глинистые алюмосиликаты и фрагменты минералов вулканических пород присутствуют в донном осадке в подчиненном количестве.

Группа Купального источника расположена в 200 м от Поворотного источника на уступе левого берега Кислого ручья на высоте 1–1.5 м над урезом воды. Купальный источник (81 °С, pH = 1.2; рис. 5 b, c) – самый крупный из термальных источников Кислого ручья. Термальная вода вытекает из наклонной 30-сантиметровой трещины в скале у подошвы склона долины и бьет ключом из донных отложений, примыкающих к этой трещине.

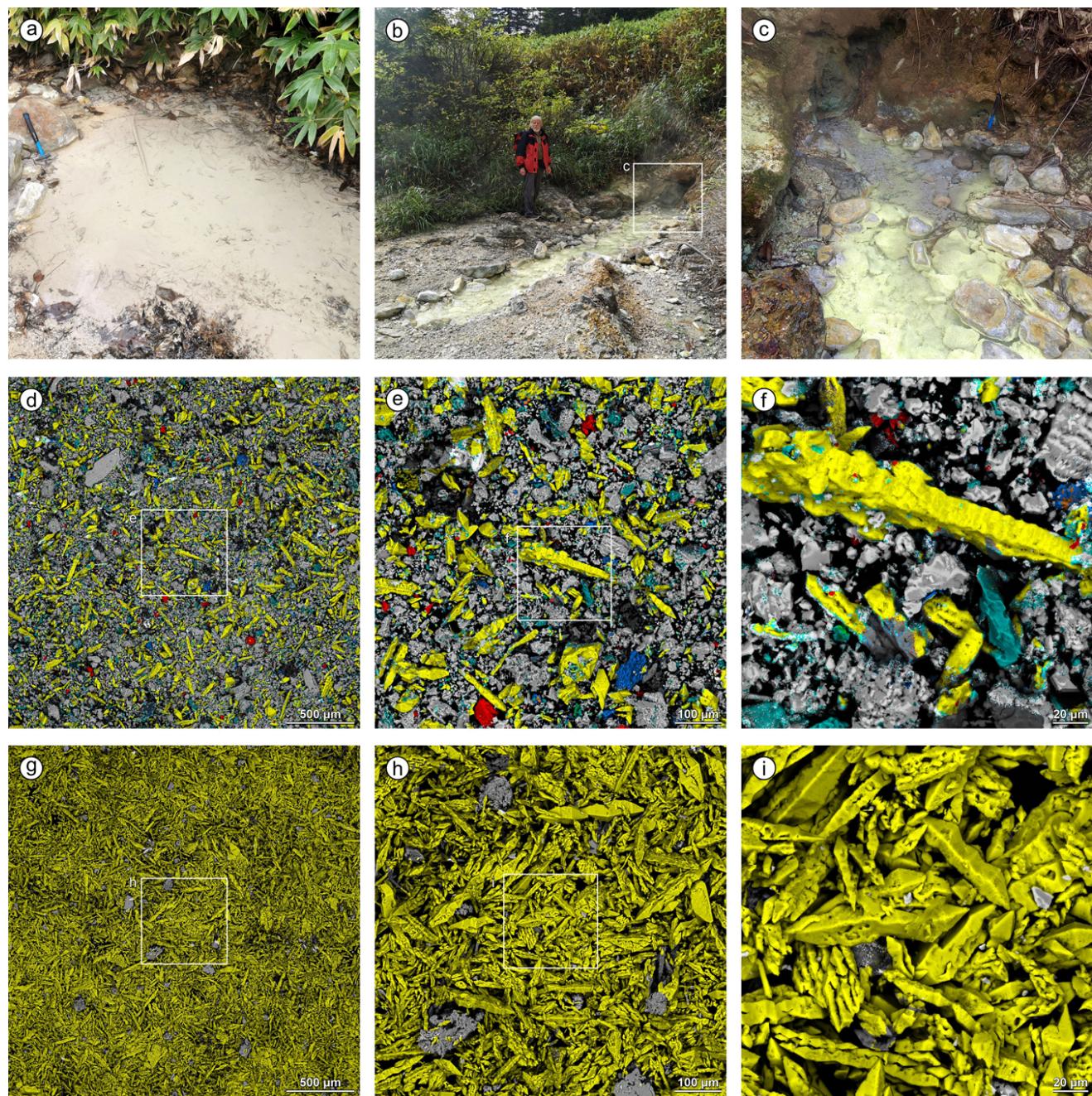
В самом термальном источнике отложения серы отсутствуют (рис. 5 c), они появляются в 30–40 см от выхода воды, достигают максимума на расстоянии 6–8 м и полностью исчезают на расстоянии 13 м от выхода. Белые щеточки мелких кристаллов гипса образуются по кромке воды вдоль берегов и на выступающих из потока камнях.

Выходы газа отсутствуют, но термальная вода интенсивно парит. Сильный запах сероводорода в испарениях приурочен к отложениям водной серы и коррелирует с ее объемами. Воздушно-осажденной серы на камнях и растительности вокруг источника и на берегах термального потока не наблюдается.

Водно-осажденная сера Купального источника представлена кристаллическими агрегатами ромбической серы (рис. 5 g–i).

Среди наиболее крупных кристаллических агрегатов доминируют копьевидные скелетные кристаллы размером до 200 мкм (рис. 5 g). Основную массу кристаллических агрегатов среднего размера составляют бипирамиды, призматические кристаллы и копьевидные

скелетные кристаллы (рис. 5 h). В основном бипирамидальные формы и их срастания представляют наиболее мелкие частицы водно-осажденной серы (рис. 5 i). В ней также присутствует небольшое количество опала. Частиц менее микрона в осадке нет.



**Рис. 5.** Водно-осажденная сера Нижне-Менделеевских термальных источников. Условные цвета спектрального картирования для фотографий d–i: желтый – самородная сера; оранжевый – сульфид железа; светло-серый – диоксид кремния; голубой – алюмосиликаты (глинистые минералы); синий – силикаты, содержащие Fe, Mg или Ca (частицы породообразующих минералов вулканических пород); красный – титаномагнетит; от темно-серого до черного – спектральные тени. Пояснения приведены в тексте.

**Fig. 5.** Water-deposited sulfur of the Lower Mendeleev thermal springs. Conventional spectral mapping colors for images d–i: yellow, native sulfur; orange, iron sulfide; light gray, silicon dioxide; light blue, aluminosilicates (clay minerals); dark blue, silicates containing Fe, Mg, or Ca (particles of rock-forming minerals of volcanic rocks); red, titanomagnetite; dark gray to black, spectral shadows. See the text for explanations.

## Водно-осажденная сера вулкана Головнина

### Донные отложения озер в кальдере Головнина

Мы проанализировали ряд образцов донных отложений кальдерных озер дополнительно к предыдущим исследованиям [11]. Образец поверхностного слоя донных отложений Кипящего озера (рис. 1, точка 9; рис. 6 с, f, i, l) имеет опал-алунит-каолинитовый состав. Сера присутствует в незначительном количестве в виде фрагментов серных шариков и мелких частиц оплавленной формы. В малых количествах встречаются частицы сульфидов железа и цинка, а также диоксида титана. Как было показано ранее [11], состав мелководных донных отложений Кипящего озера формируется из каолинитовой пены, поступающей из донных гидротермальных выходов. Каолинитовая пена выносит на поверхность застывшие капли донного серного расплава – серные и серно-сульфидные шарики и их фрагменты.

Образцы донных отложений Горячего озера в точках 8 и 11 (рис. 1) показали полное отсутствие самородной серы. Они представлены мелкозернистым хорошо сортированным песком, состоящим из обломков минералов вулканических пород и опала. Частицы песка имеют размер 200–500 мкм и местами с поверхности покрыты глинистым минералом (каолинит) и гипсом. Отбор и материал донных отложений в точке 8 в качестве примера показаны на рис. 6 г, j.

Отдельные пятна донных гидротермальных выходов просматриваются в прозрачной воде до глубины около 2 м у Центрального Западного термального поля (рис. 1, IV). Они выделяются бирюзовым цветом воды и бело-желтым цветом донных отложений. В некоторых случаях гидротермальная вода слегка мутная из-за диспергированного каолинита. Бело-желтый осадок распространяется от донных гидротермальных выходов на расстояние не более 1.5–2 м. Множественные гидротермальные выходы формируют общий шлейф тонкого бело-желтого (в основном опалово-

го) осадка вдоль побережья у Центрального Западного термального поля (рис. 7). Отбор и состав материала этих отложений в точке 7 (рис. 1) показаны на рис. 6 б, е, h, k.

Максимальная толщина осадка в точке 7 не превышает 2–3 мм. Осадок легко образует водную взвесь при неосторожных движениях. Он представлен практически чистой мелкокристаллической самородной серой (рис. 6 е, h, k), аналогичной отложениям Кедрового ручья (рис. 2). Наиболее крупные скелетные кристаллы ромбической серы не превышают 20 мкм. Большое увеличение (рис. 6 k) показывает наличие среди кристаллических форм серы отдельных шариков размером 2–3 мкм, также обнаружен одиночный крупный серный шарик размером 50 мкм (рис. 6 е, в центре). Частицы размером менее микрона отсутствуют. Кроме серы в осадке имеется небольшое количество опала.

Многочисленные донные гидротермальные выходы присутствуют на мелководье у Черепахового термального поля (рис. 1, V). Вода в небольшом заливе у термального поля мутная из-за диспергированного каолинита и имеет бирюзовый оттенок (рис. 8). Обильное выделение струй, состоящих из пузырьков газа, происходит со дна залива практически повсеместно. Температура воды в заливе 29–30 °С, тогда как обычная температура воды в озере 17 °С. Температура придонной воды у побережья на глубине 7 см местами скачкообразно меняется от 32 до 60 °С в связи с локальными выходами термальной воды. Температура возрастает до 97 °С при заглублении термометра в грунт еще на 7 см. Донный осадок представлен опалитовой гравийно-песчаной смесью в опал-каолинитовом тонкозернистом материале. Самородная сера практически отсутствует.

### Высокотемпературные источники и грязевые котлы в кальдере Головнина

Термальные источники с температурой 95–97 °С обычны для Центрального Восточного, Центрального Западного и Черепахового термальных полей. Водно-осажденная сера в их донных отложениях, как правило,



**Рис. 6.** Содержание серы в отложениях грязевого (силикагелевого) котла (а, д) и в донных отложениях озер кальдеры Головнина (остальные фотографии). Условные цвета спектрального картирования для фотографий д–ф, г–л: желтый – самородная сера; оранжевый – сульфид железа; пурпурный – сульфид цинка; светло-серый – диоксид кремния; голубой – алюмосиликаты; синий – силикаты, содержащие Fe, Mg или Ca; красный – диоксид титана; зеленый – сульфаты; от темно-серого до черного – спектральные тени. Пояснения приведены в тексте.

**Fig. 6.** Sulfur in the sediments of the mud (silica gel) boiler (a, d) and in the bottom sediments of the lakes of Golovnin caldera (other photos). Conventional spectral mapping colors for images d–f, h–l: yellow, native sulfur; orange, iron sulfide; magenta, zinc sulfide; light gray, silicon dioxide; light blue, aluminosilicates; dark blue, silicates containing Fe, Mg, or Ca; red, titan dioxide; green, sulfates; dark gray to black, spectral shadows. See the text for explanations.

отсутствует. Некоторое количество самородной серы на общем фоне доминирующего опала появляется в осадке горячих водных потоков как результат водной эрозии фумарольных серно-opalовых холмов, через которые горячие ручьи текут к Горячему озеру (рис. 9).

Материал грязевых котлов Центрального Восточного термального поля (побережье Кипящего озера) состоит в основном из алюнит-каолинитовой смеси (рис. 17 в [19]).

В незначительном количестве в ней присутствует чистая самородная сера, а также редкие зерна опала, диоксида титана и сульфида железа иногда с примесью сульфида мышьяка. Опал доминирует в небольших грязевых котлах Центрального Западного поля. Как пример, один из таких котлов (рис. 1, точка 6; рис. 6 а, д) имеет диаметр всего 20 см. Кипящая в нем бело-желтая грязь по консистенции напоминает густое молоко и имеет температуру 96 °С. Скорее всего, связующей массой этой грязи является обводненный силикагель. Силикагель полностью коагулирует и переходит в опал после высыхания (рис. 6 д). Оплавленные кусочки серы имеют второстепенное значение. Алюнит и каолинит присутствуют в незначительных количествах.

#### *Низкотемпературные источники в кальдере Головнина*

В кальдере Головнина есть ряд наземных термальных источников и просачиваний с водно-осажденной серой. Объемы водно-осажденной серы в них крайне малы. Как правило, кристаллические формы водно-осажденной серы здесь срастаются в тонкие корочки (рис. 10).

Малодебитный источник на восточном берегу Кипящего озера (рис. 1, точка 10; рис. 10 а, д, г, ж) имеет максимальную температуру отдельных струй 63 °С. Источник покрыт тонкими корочками (1–2 мм) желто-коричневых отложений, образующих пятно неправильной формы размером около 1.5 м. Температура воды в точке отбора пробы 31 °С. Водно-осажденная сера входит в состав этих корочек в виде ажурных срастаний кристаллической серы. Частицы серы размером



Рис. 7. Шлейф тонкого бело-желтого осадка вдоль побережья Горячего озера у Центрального Западного термального поля.

Fig. 7. A plume of thin white-yellow sediment along the coast of Goryachee Lake near the Central West thermal field.



Рис. 8. Гидротермальные выходы на мелководье вблизи Черепахового термального поля.

Fig. 8. Hydrothermal vents in shallow water near the Cherepakhovoe thermal field.

менее микрона отсутствуют. Верхняя поверхность серы покрыта мелкими кристаллами и волокнистыми агрегатами сульфата кальция (гипс).

Есть два малодебитных источника на Чепраховом термальном поле (рис. 1, точка 12). Шлейфы водно-осажденной серы распространяются на расстояние 12–13 м по небольшим ручейкам, вытекающим из них (рис. 10 б). Температура воды на участках наибольшего распространения осажденной серы в одном ручье составляет 26 °С, в другом – 23 °С (при температуре воздуха 19 °С). Сера образует тонкие корочки (1–2 мм и менее) светло-желтого цвета. Самородная сера доминирует в составе корочек (рис. 10 е, г, к) в виде сросшихся кристаллических агрегатов (дипирамиды, призматические кристаллы, копьевидные скелетные кристаллы). В составе корочек также присутствует незначительное количество опала, сульфатов алюминия, сульфидов железа и частичек минералов вулканических пород.

Небольшое просачивание термальной воды с температурой 30 °С находится между двумя ручьями с водно-осажденной серой. Пятно слоистого водно-осажденного материала диаметром около 70 см окружает этот термальный источник (рис. 10 с). Срастание копьевидных скелетных кристаллов самородной серы составляет внутреннюю основу этих корочек (рис. 10 ф, ж, л). Поверхность корочек покрыта сплошным покровом войлочного сульфата алюминия, в котором присутствуют частички опала, алюмосиликатов, сульфидов железа и диоксида титана.

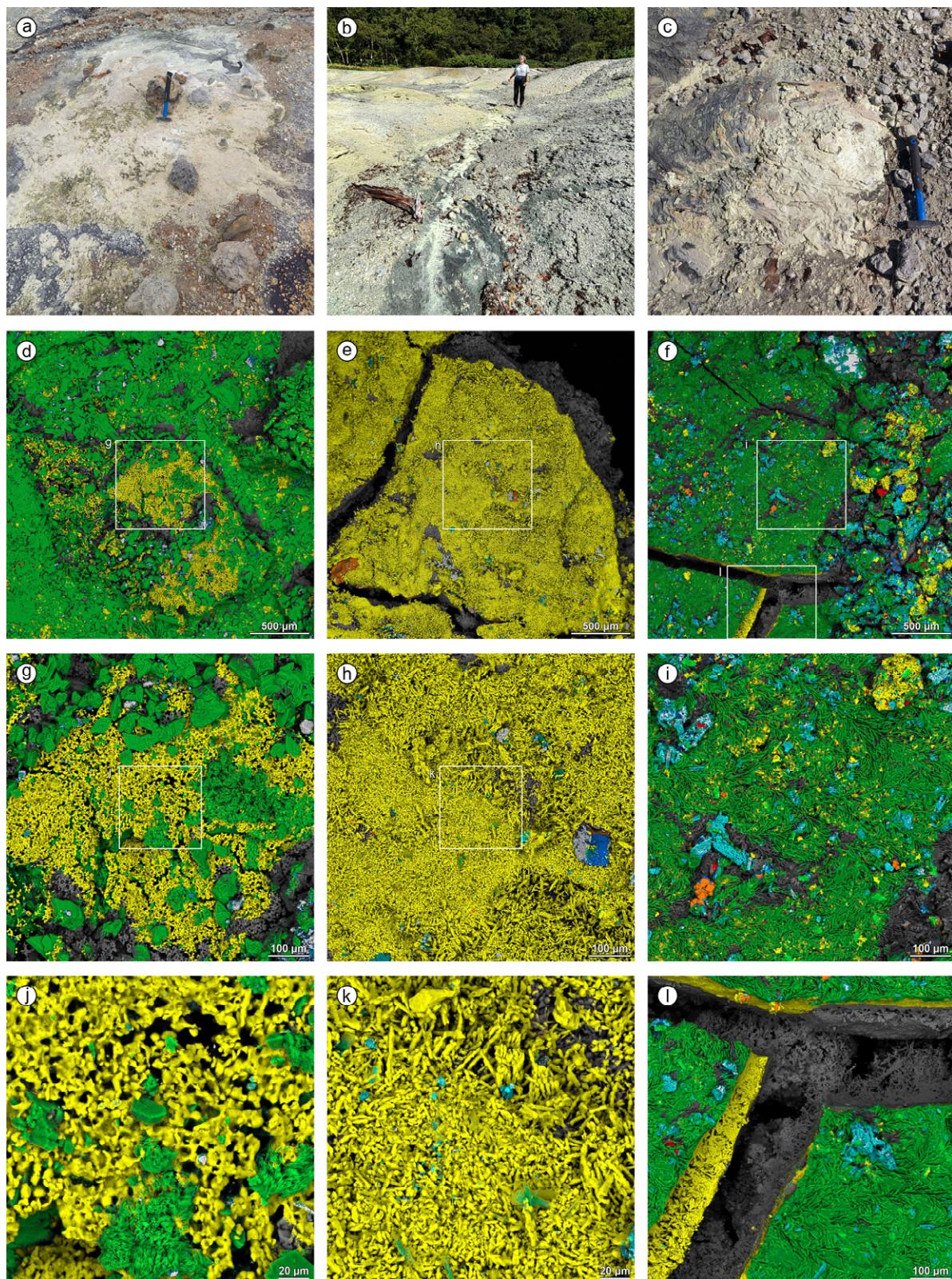
#### *Отложения Алехинских источников*

Алехинские термальные источники расположены к северу от кальдеры Головнина на внешнем склоне вулкана на побережье Охотского моря. Мы обследовали два наиболее крупных термальных источника – Орлиный и Завальный (рис. 11).



**Рис. 9.** Переотложение серы и опала в процессе эрозии потоком горячей воды фумарольных серно-опаловых холмов Центрального Западного термального поля.

**Fig. 9.** Redeposition of sulfur and opal during erosion by a stream of hot water of fumarolic sulfur-opal hills on the Central West thermal field.

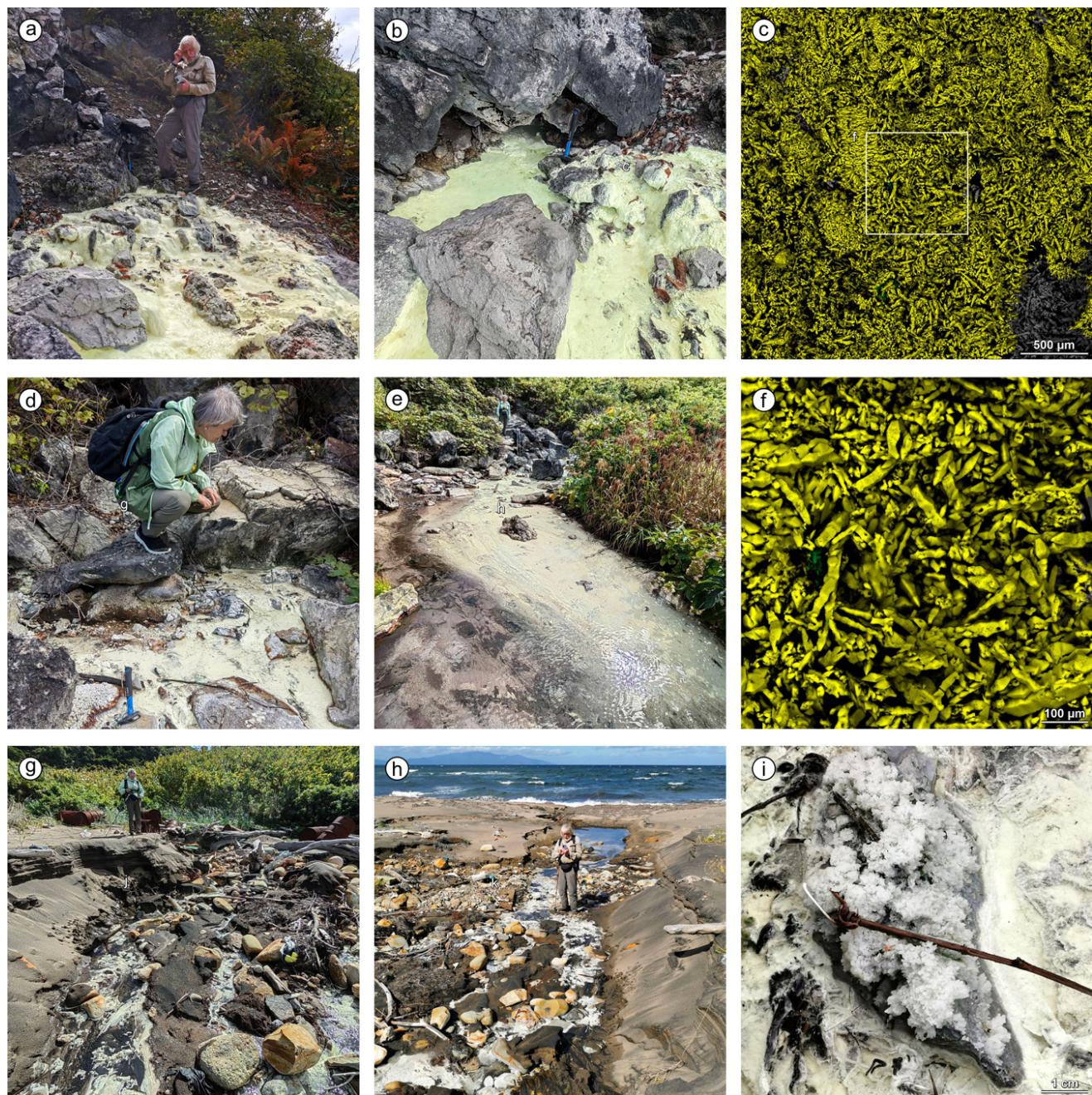


**Рис. 10.** Водно-осажденная сера из низкотемпературных источников в кальдере Головнина. Условные цвета спектрального картирования для фотографий d–l: желтый – самородная сера; оранжевый – сульфид железа; светло-серый – диоксид кремния; голубой – алюмосиликаты; синий – силикаты, содержащие Fe, Mg или Ca; красный – диоксид титана; зеленый – сульфаты; от темно-серого до черного – спектральные тени. Пояснения приведены в тексте.

**Fig. 10.** Water-deposited sulfur from low-temperature springs in Golovnin caldera. Conventional spectral mapping colors for images d–l: yellow, native sulfur; orange, iron sulfide; light gray, silicon dioxide; light blue, aluminosilicates; dark blue, silicates containing Fe, Mg, or Ca; red, titan dioxide; green, sulfates; dark gray to black, spectral shadows. See the text for explanations.

Орлиный источник (рис. 1, точка 14) состоит из двух участков – верхнего (рис. 11 а, б) и нижнего (рис. 11 д, е). Верхний участок находится на расстоянии примерно 350 м от береговой линии на высоте 23 м н.у.м. в основании скалы берегового обрыва. Здесь находятся два выхода термальной воды. Первый (рис. 11 а) расположен в верти-

кальной трещине шириной 10–15 см, второй (рис. 11 б) – в трех метрах левее и на 1.5 м ниже первого. Он представляет собой небольшой грот высотой до 0.5 м и шириной 1.2 м, из которого вытекает поток термальной воды шириной около 30 см. Термальная вода в обоих источниках имеет одинаковую температуру 53–54 °С и pH = 3.5.



**Рис. 11.** Водно-осажденная сера Алексинских термальных источников. Условные цвета спектрального картирования для фотографий с и ф: желтый – самородная сера; зеленый – сульфат кальция; от темно-серого до черного – спектральные тени. Пояснения приведены в тексте.

**Fig. 11.** Water-deposited sulfur of the Alyokhinskie thermal springs. Conventional spectral mapping colors for images c and f: yellow, native sulfur; green, calcium sulfate; dark gray to black, spectral shadows. See the text for explanations.

Выходы газа в обоих источниках и окружающих породах не обнаружены. Водные отложения серы отсутствуют в трещине первого источника и уменьшаются вглубь грота второго источника. Объем водно-осажденной серы максимален на расстоянии 3–4 м от источников термальной воды. Полоса отложений серы здесь достигает ширины около 2 м при толщине 2–3 см на поверхности каменных обломков и 10–12 см между ними. Толщина отложений серы уменьшается далее по течению потока. Водные отложения серы полностью исчезают на расстоянии около 14 м от выхода термальных вод. Еще через 20 м чистая вода верхнего участка сливается с отлагающей серу термальной водой нижнего участка Орлиного источника. На рис. 11 е прозрачная и не имеющая серного осадка вода верхнего участка в левом нижнем углу фото, вода нижнего участка с осажденной серой – справа и в центре.

Исток нижнего участка расположен на высоте 15 м н.у.м. и имеет три выхода термальной воды (рис. 11 д). Вода более слабого правого выхода имеет температуру 48 °С, центрального и левого – 52 °С, pH = 3.0–3.1. Газовые выходы отсутствуют. Толщина отложений серы минимальна у истоков термальной воды, достигает максимума в 3–5 мм на расстоянии 3–4 м от истоков и далее постепенно уменьшается. В итоге водно-осажденная сера полностью исчезает на расстоянии примерно 14 м от выходов термальной воды.

Испарения горячей воды на обоих участках имеют запах сероводорода. Интенсивность запаха коррелирует с объемом водно-осажденной серы. Влажная поверхность выступающих из воды обломков вблизи отложений серы обильно покрыта мелкокристаллическим гипсом (рис. 11 и). Опубликованные данные [20, рис. 132, 133] свидетельствуют, что объем и положение водно-осажденной серы здесь остаются неизменными более двух десятилетий.

Источник Завальный (рис. 1, точка 13) расположен на высоте 6 м н.у.м. в 100 м за-

паднее Орлиного источника на расстоянии нескольких десятков метров от береговой линии, практически в полосе прибоя (рис. 11 г, h). Источник имеет несколько рассредоточенных слабых выходов термальных вод с максимальной температурой 42 °С и pH = 3.2–3.4. Толщина отложений серы не превышает 1–2 мм, а их общая протяженность около 15 м.

Еще две группы источников находятся на расстоянии 1.2 и 3 км на юго-запад от Орлиного источника. Все источники находятся в полосе прибоя и сильно замусорены. Водно-осажденная сера присутствует в отложениях первой группы источников, но менее распространена даже по сравнению с отложениями серы Завального источника. Несколько выходов второй группы источников выбрасывают кипящую воду на берег моря [13]. Водно-осажденная сера в них практически отсутствует.

Водно-осажденная сера верхнего участка Орлиного источника микроскопически (рис. 11 с, ф) представлена наиболее крупными кристаллическими агрегатами по сравнению со всеми ранее рассмотренными образцами. Копьевидные скелетные кристаллы, вытянутые срастания бипирамид и призматические кристаллы нередко достигают в длину 300 мкм и субпараллельно группируются в плотные пакеты (рис. 11 с). Частицы серы менее микрона отсутствуют. Кроме серы в осадке отмечено незначительное количество мелких частиц гипса. Отложения серы нижнего участка Орлиного источника и Завального источника аналогичны отложениям серы в верховьях Кедрового ручья.

## Обсуждение

### Обобщение наблюдений

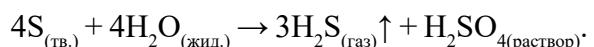
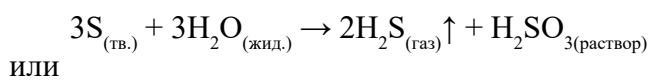
Размер частиц водно-осажденной серы во всех рассмотренных случаях находится в диапазоне от 1 до 300 мкм. Частицы серы размером менее микрона отсутствуют. Согласно определению IUPAC\*, термин «коллоидный»

\* 'Colloidal' in IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2025. Online version 5.0.0, 2025. <https://doi.org/10.1351/goldbook.C01172> (accessed 24 August 2025).

относится к дисперсным системам, в которых частицы, диспергированные в среде, имеют по крайней мере в одном направлении размер примерно от 1 нм до 1 мкм. Отсюда следует, что коллоидная сера не участвует в формировании осадка водной серы напрямую. Осаждение коллоидных частиц серы на 1 см в спокойной воде требует часов, дней или месяцев в зависимости от размера частиц. Это делает осаждение коллоидной серы невозможным в условиях турбулентного течения в водных потоках и конвективного перемешивания воды в термальных водоемах. Тем не менее очевидно, что молекулярные агрегаты серы коллоидного или меньшего (субколлоидного) размера принимают активное участие как в образовании, так и в разрушении водно-осажденной серы.

Водно-осажденная сера представлена преимущественно кристаллической ромбической серой. Серные шарики, формировавшиеся из капель расплавленной серы под воздействием поверхностного натяжения, крайне редки. Широкое распространение кольцевидных скелетных кристаллов свидетельствует о кристаллизации в условиях больших пресыщений, когда преобладает скорость роста индивидов вдоль оси С. В то же время объем и положение водно-осажденной серы у стабильных термальных источников остаются неизменными в течение всего периода исторических наблюдений. Накопления водно-осажденной серы не наблюдается. Следовательно, одновременно с кристаллизацией серы происходит ее разрушение. Баланс кристаллизации и разрушения определяет стабильность объема и профиля отложений серы.

Механическое разрушение растущих кристаллов серы происходит под воздействием турбулентного потока термальной воды. Химическое разрушение осажденной серы возможно в результате реакции диспропорционирования серы под воздействием термальной воды:



Направленность этих реакций определяется возможностью ухода сероводорода из реакционной зоны.

Сильное турбулентное течение на выходе из наземных термальных источников препятствует отложению серы. Поэтому водно-осажденная сера здесь отсутствует или толщина ее отложений минимальна. Выход потока на открытое пространство и снижение его турбулентности вызывает активную кристаллизацию и осаждение серы. В свою очередь высокая концентрация серы обуславливает ее интенсивное химическое разрушение с выделением сероводорода. Пик концентрации осажденной серы и ее химического разрушения обычно находится в термальных ручьях на расстоянии 3–4 м от истока. Если судить по запаху, то выделение сероводорода здесь максимально. Далее концентрация серы и интенсивность ее разрушения снижаются. Осадок серы полностью исчезает на расстоянии менее 15 м от термального источника. Концентрация коллоидной серы здесь становится недостаточной для кристаллизации. Фоновый сероводородный запах термальной воды далее обеспечивается постепенным диспропорционированием остаточной коллоидной серы в водном потоке. В мелководных термальных источниках на побережье Горячего озера у Центрального Западного термального поля ситуация отличается лишь отсутствием направленного движения придонной термальной воды. Поэтому отложения серы обычно формируют круговые пятна радиусом 1.5–2 м вокруг одиночных выходов термальных вод.

Возможность образования водно-осажденной серы за счет окисления сероводорода атмосферным кислородом, как это предполагалось ранее (см., например, [6–10]), можно исключить. Во-первых, в большинстве рассмотренных случаев какие бы то ни было газовые выходы в термальных источниках и окружающих породах отсутствуют. Во-вторых, источником запаха сероводорода является сама водно-осажденная сера, и этот запах сохраняется длительное время уже после отбора образцов. В-третьих, интенсивное выделение сероводорода в атмосферу осажденной серой создает,

казалось бы, идеальные условия для окисления сероводорода и образования воздушно-осажденной серы за пределами термальных водотоков. В реальности это не наблюдается, что свидетельствует о незначительной роли атмосферного окисления сероводорода в образовании серы во всех рассмотренных случаях.

### Теоретические аспекты

Образование коллоидной серы при конденсации газообразной серы так же естественно, как и образование тумана при конденсации воды. Поэтому анализ условий конденсации воды и серы позволяет лучше понять и детализировать процесс образования водно-осажденной серы. Большое значение также имеет различие в молекулярно-химических свойствах твердой и расплавленной серы. *TP*-область конденсации воды частично накладывается на *TP*-область конденсации серы (рис. 12). Температура плавления–затвердевания серы делит *TP*-области еще на две части. В результате возникают 4 варианта, различающиеся условиями образования и последующим поведением коллоидной (и субколлоидной) серы.

*Первый вариант.* Конденсация серы в *TP*-области I (рис. 12) происходит с образованием коллоидной серы в виде аэрозоля жидкой серы в эндогенных газовых потоках. Низкотемпературный расплав серы химически малоактивен, но склонен к полимеризации и обладает высокими адгезией и когезией из-за наличия разомкнутых молекулярных цепочек

со свободными связями по краям. Поэтому образующийся аэрозоль серы теряет дисперсность, так как поглощается уже существующим серным расплавом или формирует новые его концентрации.

*Второй вариант.* Конденсация серы в *TP*-области II (рис. 12) происходит с образованием коллоидной серы в виде эмульсии жидкой серы в воде гидротермальных потоков. Ситуация аналогична предыдущему варианту в ограниченном пространстве вмещающих пород: эмульсия теряет дисперсность и формирует расплав самородной серы; пластичность, высокие адгезия и когезия препятствуют

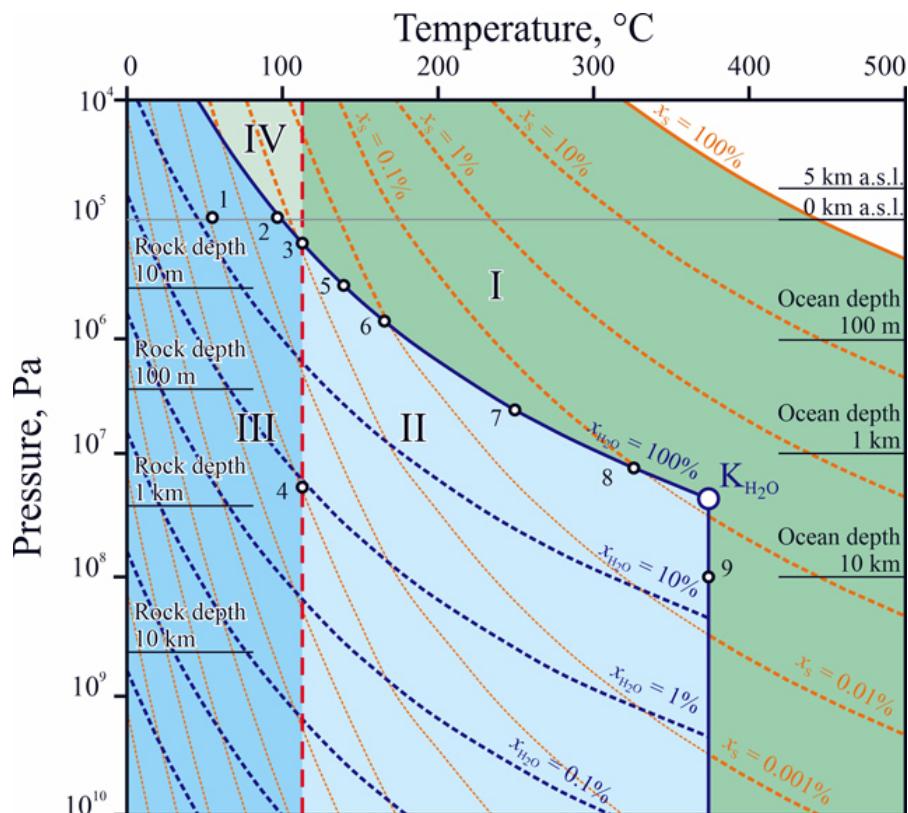


Рис. 12. *TP*-диаграмма конденсации серы и воды. Вертикальная красная штриховая линия соответствует температуре плавления–затвердевания серы. Глубина горной породы и глубина океана являются эквивалентами литостатического и гидростатического давления с учетом атмосферного давления.  $K_{H_2O}$  – положение критической точки воды.  $x_s$  и  $x_{H_2O}$  – относительные парциальные давления (%) насыщенных паров элементарной серы и воды соответственно. I–IV – *TP*-области, различающиеся условиями образования и последующим поведением коллоидной серы. 1–9 – расчетные точки (пояснения приведены в тексте).

Fig. 12. *TP* diagram of condensation of sulfur and water. The vertical red dotted line corresponds to the melting–solidification temperature of sulfur. Rock depth and ocean depth are the lithostatic and hydrostatic pressure equivalent, taking into account atmospheric pressure.  $K_{H_2O}$  is the position of the critical point of the water.  $x_s$  and  $x_{H_2O}$  are the relative partial pressures (%) of saturated vapors of elemental sulfur and water, respectively. I–IV, *TP* areas, differing in the conditions of formation and subsequent behavior of colloidal sulfur. 1–9, calculation points (explanations are given in the text).

механическому разрушению расплава в турбулентных потоках; реакции диспропорционирования серы блокируются из-за невозможности удаления сероводорода из реакционной зоны. Ситуация меняется при выходе гидротермального потока в открытое водное пространство (гидротермальные выходы на дне озер, морей и океанов). Во-первых, реакции диспропорционирования становятся вероятны, так как сероводород получает возможность покинуть реакционную зону. Во-вторых, постепенное рассеивание образующейся эмульсии серного конденсата затрудняет образование серного расплава. В-третьих, капли серного расплава, образующиеся при когезии эмульсионных частиц, оседают на дно водного бассейна под воздействием гравитации.

*Третий вариант.* Конденсация серы в *TP*-области III (рис. 12) приводит к образованию коллоидной серы в виде суспензии твердой серы в гидротермальных потоках. Поведение твердой коллоидной серы существенно отличается от поведения ее жидкой эмульсии из-за различия в молекулярной структуре.

Молекулярная структура твердой серы представлена замкнутыми 8-атомными молекулами серы [21]. Наиболее устойчивая ромбическая форма октосеры имеет коронообразную форму с расстоянием 0.466 нм между наиболее удаленными атомами. Угол между двумя S–S связями каждого атома составляет  $105^\circ$ . Это определяет коронообразный вид молекулы – расположение смежных атомов в двух плоскостях по 4 атома в каждой. Расстояние между плоскостями (высота короны) составляет 0.099 нм.

При таких размерах одиночной молекулы кластер из примерно 100 молекул достигает нижней границы коллоидной частицы согласно существующему определению IUPAC. Однако в контексте данной работы нижняя граница размера коллоидной частицы значения не имеет. Все описываемые процессы и явления применимы к молекулярным кластерам меньшего размера, т.е. к субколлоидным частицам.

Межмолекулярное электростатическое взаимодействие (кристаллическая связь) моле-

кул серы в твердом состоянии наиболее устойчиво при ихстыковке плоскостями корон, когда сразу 4 атома одной молекулы взаимодействуют с 4 атомами другой. Отсутствие разомкнутых молекулярных цепочек полностью исключает возможность полимеризации, снижает адгезию и когезию серы до пренебрежимо малых значений. Сера теряет пластичность и становится хрупкой.

При конденсации серы в ограниченном пространстве вмещающих пород сильное турбулентное течение гидротермального потока препятствует кристаллизации коллоидной суспензии; реакция диспропорционирования блокируется отсутствием возможности удаления сероводорода из реакционной зоны. Конденсация серы в этих условиях ведет к накоплению коллоидных частиц без их кристаллизации и осаждения.

Кристаллизация серы из коллоидной дисперсии с одновременным ее разрушением начинается при выходе гидротермального потока в открытое пространство (термальные источники, гидротермальные выходы на дне водоемов). Профиль формирующегося осадка кристаллической серы определяется балансом ее накопления и разрушения. Относительная устойчивость кристаллических межмолекулярных связей при стыковке коронообразных молекул серы друг с другом плоскостями корон обеспечивает преимущественный рост кристаллов в направлении оси С и, соответственно, игольчатую и копьевидную форму кристаллов.

*Четвертый вариант.* Конденсация серы в *TP*-области IV (рис. 12) приводит к образованию коллоидной серы в виде аэрозоля твердой серы в газовых потоках. Особенности образования и поведения серы аналогичны предыдущему варианту и отличаются от него только газовой дисперсионной средой. В частности, именно аэрозоль твердой серы, образующийся в *TP*-области IV, приводит к росту игольчатых кристаллов вокруг газовых выходов на фумарольных полях.

Все наши полевые наблюдения за отложениями серы в воде проводились на высотах

0–400 м над уровнем моря (давление 0.096–0.101 МПа) при температуре термальных источников от 23 до 81 °С. Например, *TP*-условия термального источника Орлиный (54 °С, 0.101 МПа; рис. 12, пункт 1) соответствуют парциальному давлению насыщенных паров серы  $x_s = 1.06 \cdot 10^{-5} \%$ . Температура кипения–конденсации воды при атмосферном давлении (рис. 12, пункт 2) соответствует  $x_s = 6.95 \cdot 10 \%$ . Как было показано ранее в работе [11], магмы среднекислотного состава, характерные для последних извержений вулканов Головнина и Менделеева, способны генерировать потоки флюидов с соотношением S/H<sub>2</sub>O до 0.03. Среднее число атомов в молекулах паров серы изменяется незначительно ( $N_s = 7.7\text{--}6.97$ ) в диапазоне температур 100–374 °С. Следовательно, линия начала конденсации серы практически совпадает с изолинией относительного парциального давления серы  $x_s \approx 0.25 \%$  ( $x_s = 0.236 \%$  при 100 °С,  $x_s = 0.260 \%$  при 374 °С). Это позволяет нам в первом приближении оценить массовую долю конденсата серы  $m_s$  между произвольными точками на *TP*-диаграмме по изменению относительного парциального давления серы. В частности, примерно 0.3 мас.% от общего конденсатного потенциала ( $x_{S(\text{общий})} = 0.25$ ) серы конденсируется при остывании гидротермального потока из точки 2 ( $x_{S(2)} = 6.95 \cdot 10^{-4} \%$ ) в точку 1 ( $x_{S(1)} = 1.06 \cdot 10^{-5} \%$ ):  $m_{S(2 \rightarrow 1)} \approx (x_{S(2)} - x_{S(1)})/x_{S(\text{total})} = 0.00274$ .

Сера не осаждается в кипящих источниках (рис. 12, точка 2). Водная суспензия серы на границе *TP*-области III еще не сформировалась, а аэрозоль твердой серы из *TP*-области IV проходит сквозь кипящую воду и участвует в образовании кристаллов воздушно осажденной серы, как это часто наблюдается в кипящих источниках кальдеры Головнина и вулкана Менделеева (рис. 3). Диспропорционирование коллоидной и остаточной газообразной серы в открытых термальных потоках делает невозможным накопление коллоидной дисперсии и появление водно-осажденной серы в ручьях, вытекающих из кипящих источников.

Напротив, постепенное охлаждение теплового потока в закрытых термальных водотоках приводит к накоплению коллоидной суспензии

и началу кристаллизации водно-осажденной серы, когда термальная вода достигнет поверхности и турбулентность уменьшится. Накопление коллоидной суспензии максимальное, если термальный водный поток уходит из *TP*-области существования серного расплава в малоглубинных условиях (рис. 12, точка 3) по закрытым водотокам:  $m_{S(3 \rightarrow 1)} \approx 0.0046$ . Накопление коллоидной суспензии в закрытых термальных водотоках уменьшается с увеличением глубины выхода термального водного потока из *TP*-области II и на определенной глубине полностью прекращается. В частности, в точке 4 (рис. 12; вероятная глубина точки 4 по литостатическому эквиваленту давления 620 м)  $x_{S(4)} = x_{S(1)}$  и, соответственно,  $m_{S(4 \rightarrow 1)} = 0$ . Значительная глубина питания многих термальных источников обуславливает отсутствие водно-осажденной серы при их излиянии на поверхность.

Образование водно-осажденной серы в подводных гидротермальных выходах отличается от наземных гидротермальных источников. Существование кристаллической водно-осажденной серы возможно только на мелководье (рис. 6 б). На глубинах более 5 м появляются условия для образования донного серного расплава.

Серный расплав образуется в донных кратерных воронках в озерах кальдеры Головнина в результате охлаждающего воздействия озерных вод на высокотемпературные флюидные потоки [11]. Давление водного столба определяет парциальное давление насыщенных паров серы в условиях начала конденсации воды:  $x_{S(5)} = 3.90 \cdot 10^{-3} \%$  в гидротермальных выходах на глубине 25 м в кратерной воронке Кипящего озера (рис. 12, точка 5),  $x_{S(6)} = 9.28 \cdot 10^{-3} \%$  на глубине 62 м в кратерных воронках Горячего озера (рис. 12, точка 6).

Как было показано ранее в [11], в образовании донного расплава серы в озерах Кипящее и Горячее участвуют 98.5 и 96 % исходного потенциального содержания серы соответственно. Однако часть газообразной серы (1.5 и 4 %) выносится в водную среду. Охлаждаясь, эта часть серы образует коллоидный конденсат сначала в виде эмульсии,

а затем в виде коллоидной суспензии. Частицы серной эмульсии, которые успевают сгруппироваться в капли серного расплава до перехода в состояние суспензии, осаждаются на дно озера. Здесь они либо объединяются с расплавом в донных кратерах, либо осаждаются как застывшие серные шарики за пределами донных гидротермальных выходов.

Коллоидная суспензия твердой серы не участвует в образовании озерных осадков из-за конвекции. Рассеивание, механическое и химическое разрушение препятствуют участию коллоидной суспензии серы в кристаллизации. В итоге эта часть серы расходуется в реакциях диспропорционирования с выделением сероводорода и образованием сульфатов.

Вынос газообразной серы в водную среду возрастает с глубиной. Расчеты показывают, что  $x_{S(7)} = 4.32 \cdot 10^{-2} \%$  на глубине 415 м (рис. 12, точка 7) в небольшой ( $\sim 20 \text{ м} \times 14 \text{ м}$ ) депрессии на СЗ склоне подводного вулкана Дайкоку [22]. Здесь находится небольшой бассейн расплавленной серы. Газообразная сера охлаждается в гидротермальном шлейфе и образует коллоидную эмульсию жидкой серы. Частицы эмульсии активно участвуют в формировании капель серного расплава, которые оседают на дно. Как результат, «бросается в глаза обрамление, образованное богатой серой коркой, покрытой слоем многочисленных шариков серы, представляющих собой осажденные "лапиллы" из богатых серой выбросов» [22, с. 265].

Металлоносный расплав серы обнаружен на глубине 1700 м в кальдере на северо-востоке Lay Basin, расположенной в юго-западной части Тихого океана [23]. Величина  $x_{S(8)}$  здесь возрастает до 0.118 % (рис. 12, точка 8). Парциальное давление насыщенных паров серы, поступающих в водную среду, увеличивается до максимума  $x_{S(K)} = 0.140 \%$  на глубине 2245 м, где гидростатическое давление достигает уровня критического давления воды  $2.212 \cdot 10^7 \text{ Па}$  (рис. 12, точка K<sub>H<sub>2</sub>O</sub>).

В этих условиях в водную среду поступает более половины от общего серного потенциала среднекислых магм (56 %). Однако среди вулканических пород дна океана доми-

нируют базальты. Общий серный потенциал основных магм соответствует соотношению S/H<sub>2</sub>O = 0.12–0.14 [2], что выше потенциала среднекислых магм. Это детерминирует начало конденсации серы парциальным давлением насыщенных паров:  $x_{S(\text{total})} = 1 \%$  (0.925 % при 100 °C, 1.022 % при 374 °C). Поэтому конденсация серы в придонных горных породах по-прежнему доминирует из-за более высокого общего серного потенциала магматических магм. Лишь меньшая часть общего потенциала газообразной серы выносится в водную среду ( $m_s = x_{S(K)} / x_{S(\text{total})} = 14 \%$ ). Тем не менее это количество экстремально высоко и обеспечивает появление феномена гидротермальных черных и белых курильщиков в диапазоне глубин 2–4 км [24]. Образование коллоидной эмульсии при охлаждении гидротермальных шлейфов приводит здесь не только к образованию капель серного расплава, а также сульфатов («белые курильщики»), но и к образованию сульфидного коллоида вследствие сульфидизации серной эмульсии («черные курильщики»).

Вынос газообразной серы в водную среду постепенно снижается ниже «критической» глубины 2245 м. Парциальное давление насыщенных паров серы на глубине Марианской впадины составляет лишь  $x_{S(9)} = 0.028 \%$  (рис. 12, точка 9), что примерно в пять раз меньше выноса газообразной серы на «критической» глубине.

## Заключение

Коллоидная суспензия серы имеет эндогенное (конденсатное) происхождение и не осаждается в турбулентных и конвективных водных потоках, постепенно разрушаясь в реакциях диспропорционирования серы. Водные отложения мелкоизвестковистой серы возникают в специфических условиях пресыщенной концентрации серной суспензии и являются таким же локальным явлением, как и образование игольчатой кристаллической серы вокруг газовых выходов на наземных термальных полях. Выполненные полевые, лабораторные

и теоретические исследования с учетом ранее полученных результатов [11] не подтверждают экзогенное происхождение серы вулканических озер в результате взаимодействия вулканических газов друг с другом и с атмосферным кислородом в водной среде.

Хотя эти результаты получены на основании изучения водно-осажденной серы лишь двух вулканов о. Кунашир, выполненный в работе теоретический анализ позволяет распространить их на все вулканические объекты и дополнить следующими выводами: 1) образование мелкокристаллической водно-осажденной серы ограничено мелководными условиями, условия для образования донного серного расплава появляются на глубинах более 5 м; 2) вынос серы в водную среду возрастает с глубиной и достигает максимума на «критической» глубине 2245 м, что обеспечивает феномен «черных и белых курильщиков», а затем снова снижается; 3) в глубоководных условиях сера осаждается в виде капель серного расплава или участвует в формировании сульфидов и сульфатов в «дымах курильщиков».

Итоговым является заключение, что сера гидротермальных источников на поверхности, на дне вулканических озер, морей и океанов имеет исключительно эндогенное (конденсационное) происхождение.

## Список литературы

- 1 MacDonald G.A. **1972.** *Volcanoes: A discussion of volcanoes, volcanic products, and volcanic phenomena.* New Jersey: Prentice-Hall, 510 p.
- 2 Malyshev A., Malysheva L. **2022.** Sulfur in ore formation. *Ore Geology Reviews*, 150(105199), 21 p. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105199>
- 3 Власов Г.М. (ред.) **1971.** *Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования.* М.: Наука, 360 с.
- 4 Виноградов В.И. **1980.** *Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы.* М.: Наука, 192 с.
- 5 Аверьянов И.П. **1981.** *Баланс серы в поствулканическом процессе и проблемы промышленного серонакопления.* М.: Наука, 179 с.
- 6 Набоко С.И. **1958.** Об образовании озерной серы на вулкане Головнина. *Бюллетень вулканологических станций*, 27: 43–50.
- 7 Набоко С.И. **1959.** *Вулканические экскавации и продукты их реакций.* М.: Изд-во АН СССР, 303 с. (Труды Лаборатории вулканологии АН СССР; 16).
- 8 Varekamp J.C., Ouimette A.P., Kreulen R. **2004.** The magmato-hydrothermal system at Copahue volcano, Argentina. *Water-Rock Interaction*, 11: 215–218.
- 9 Delmelle P., Bernard A. **2015.** The remarkable chemistry of sulfur in hyper-acid crater lakes: a scientific tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe. In: Rouwet D. et al. (eds) *Volcanic lakes. Advances in volcanology.* Berlin, Heidelberg: Springer, p. 239–259. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_10).
- 10 Mora Amador R.A., Rouwet D., Vargas P., Oppenheimer C. **2019.** The extraordinary sulfur volcanism of Poás from 1828 to 2018. In: Tassi F., Vaselli O., Mora Amador R. (eds) *Poás volcano. Active volcanoes of the World.* Cham, Switzerland: Springer, p. 45–78. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0_3).
- 11 Malyshev A., Malysheva L. **2023.** Sulfur melt in Golovnin Caldera, Kunashir Island, Russia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 443(107933), 15 p. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2023.107933>
- 12 Абдурахманов А.И., Разжигаева Н.Г., Рыбин А.В. **2003.** Современная вулканическая и сейсмическая активность вулкана Менделеева (о. Кунашир, Курильские острова). *Вестник Сахалинского музея*, 10(1): 277–283. <https://elibrary.ru/ysqkw>
- 13 Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Котенко Т.А., Ингуаджиато С., Волошина Е.В. **2017.** Гидротермальная система вулкана Менделеева, о. Кунашир, Курильские острова: геохимия и вынос магматических компонентов. *Вулканология и сейсмология*, 5: 18–35.
- 14 Брайцева О.А., Мелекесцев И.В., Пономарева В.В., Супержицкий Л.Д., Литасова С.Н. **1994.** Возраст действующих вулканов Курило-Камчатского региона. *Вулканология и сейсмология*, 4-5: 5–32.
- 15 Горшков Г.С. **1967.** *Вулканизм Курильской островной дуги.* М.: Наука, 288 с.
- 16 Калачева Е.Г., Таран Ю.А., Волошина Е.В., Тарасов К.В., Мельников Д.В., Котенко Т.А., Эрдинеева 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.
- 17 Belousov A., Belousova M., Kozlov D. **2017.** Strong hydrothermal eruption 600 BP inside Golovnin Caldera, Kunashir Island, Kurile arc. *Geophysical Research Abstracts*, 19(EGU2017-7596).
- 18 Мархинин Е.К. **1983.** О состоянии вулканов острова Кунашир (март 1974 – май 1982 г.). *Вулканология и сейсмология*, 1: 43–51.
- 19 Малышев А.И., Малышева Л.К. **2024.** Рудная сера вулкана Головнина, о-в Кунашир. *Литосфера*,

- pa*, 24(5): 886–910. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-886-910>
- 20 Жарков Р.В. 2014. *Термальные источники Южных Курильских островов*. Владивосток: Дальнаука, 378 с.
- 21 Малышев А.И. 2004. *Сера в магматическом рудообразовании*. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 189 с.
- 22 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 intra-oceanic arc volcanoes. In: Rouwet D. et al. (eds) *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Berlin, Heidelberg: Springer, p. 239–259. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_10)
- 23 Kim J., Lee K.-Y., Kim J.-H. 2011. Metal-bearing molten sulfur collected from a submarine volcano: implications for vapor transport of metals in seafloor hydrothermal systems. *Geology*, 39: 351–354. <https://doi.org/10.1130/G31665.1>
- 24 Colín-García M., Heredia A., Cordero G., Camprubí A., Negrón-Mendoza A., Ortega-Gutiérrez F., Beraldi H., Ramos-Bernal S. 2016. Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: a review. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 68(3): 599–620. <https://doi.org/10.18268/BSGM2016v68n3a13>
- 9 Delmelle P., Bernard A. 2015. The remarkable chemistry of sulfur in hyper-acid crater lakes: a scientific tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe. In: Rouwet D. et al. (eds) *Volcanic lakes. Advances in volcanology*. Berlin, Heidelberg: Springer, p. 239–259. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_10)
- 10 Mora Amador R.A., Rouwet D., Vargas P., Oppenheimer C. 2019. The extraordinary sulfur volcanism of Poás from 1828 to 2018. In: Tassi F., Vaselli O., Mora Amador R. (eds) *Poás volcano. Active volcanoes of the World*. Cham, Switzerland: Springer, p. 45–78. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0_3)
- 11 Malyshev A., Malysheva L. 2023. Sulfur melt in Golovnin Caldera, Kunashir Island, Russia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 443(107933), 15 p. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2023.107933>
- 12 Abdurakhmanov A.I., Razzhigaeva N.G., Rybin A.V. 2003. [Modern volcanic and seismic activity of Mendeleev volcano (Kunashir Island, Kuril Islands)]. *Bulletin of the Sakhalin Museum*, 10(1): 277–283. <https://elibrary.ru/ysqkwd>. (In Russ.).
- 13 Kalacheva E.G., Taran Y.A., Kotenko T.A., Inguaggiato S., Voloshina E.V. 2017. The hydrothermal system of Mendeleev Volcano, Kunashir Island, Kuril Islands: The geochemistry and the transport of magmatic components. *Journal of Volcanology and Seismology*, 11: 335–352. <https://doi.org/10.1134/S0742046317050037>.
- 14 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]. *Volcanology & Seismology*, 4–5: 5–32. (In Russ.).
- 15 Gorshkov G.S. 1967. [Volcanism of the Kuril island arc]. Moscow: Nauka, 288 p. (In Russ.). URL: [http://repo.kscnet.ru/156/1/Gorshkov\\_1967.pdf](http://repo.kscnet.ru/156/1/Gorshkov_1967.pdf) (accessed 15.10.2023).
- 16 Kalacheva E.G., Taran Y.A., Voloshina E.V., Tarasov K.V., Melnikov D.V., Kotenko T.A., Erdnjeva D.M. 2023. Crater Lake Kipyashchee in the caldera of Golovnin Volcano: Water and gas geochemistry, output of magmatic volatiles (Kunashir Island). *Journal of Volcanology and Seismology*, 17: 1–16. <https://doi.org/10.1134/S0742046322700063>
- 17 Belousov A., Belousova M., Kozlov D. 2017. Strong hydrothermal eruption 600 BP inside Golovnin Caldera, Kunashir Island, Kurile arc. *Geophysical Research Abstracts*, 19(EGU2017-7596).
- 18 Markhinin E.K. 1983. On the state of the volcanoes of Kunashir Island (March 1974 – May 1982). *Volcanology & Seismology*, 1: 43–51. (In Russ.).
- 19 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>

## References

- 1 MacDonald G.A. 1972. *Volcanoes: A discussion of volcanoes, volcanic products, and volcanic phenomena*. New Jersey: Prentice-Hall, 510 p.
- 2 Malyshev A., Malysheva L. 2022. Sulfur in ore formation. *Ore Geology Reviews*, 150(105199), 21 p. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105199>
- 3 Vlasov G.M. (ed.) 1971. [Volcanic sulfur deposits and some problems of hydrothermal ore formation]. Moscow: Nauka, 360 p. (In Russ.).
- 4 Vinogradov V.I. 1980. [The role of the sedimentary cycle in the geochemistry of sulfur isotopes]. Moscow: Nauka, 192 p. (In Russ.).
- 5 Averyanov I.P. 1981. [Sulfur balance in the post-volcanic process and problems of industrial sulfur accumulation]. Moscow: Nauka, 179 p. (In Russ.).
- 6 Naboko S.I. 1958. [On the formation of lake sulfur on Golovnin Volcano]. *Bull. of the Volcanological Stations*, 27: 43–50 (In Russ.).
- 7 Naboko S.I. 1959. [Volcanic exhalations and products of their reactions]. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 303 p. (In Russ.).
- 8 Varekamp J.C., Ouimette A.P., Kreulen R. 2004. The magmatic-hydrothermal system at Copahue volcano, Argentina. *Water-Rock Interaction*, 11: 215–218.
- 9 Delmelle P., Bernard A. 2015. The remarkable chemistry of sulfur in hyper-acid crater lakes: a scientific tribute to Bokuichiro Takano and Minoru Kusakabe. In: Rouwet D. et al. (eds) *Volcanic lakes. Advances in volcanology*. Berlin, Heidelberg: Springer, p. 239–259. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_10)
- 10 Mora Amador R.A., Rouwet D., Vargas P., Oppenheimer C. 2019. The extraordinary sulfur volcanism of Poás from 1828 to 2018. In: Tassi F., Vaselli O., Mora Amador R. (eds) *Poás volcano. Active volcanoes of the World*. Cham, Switzerland: Springer, p. 45–78. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0_3)
- 11 Malyshev A., Malysheva L. 2023. Sulfur melt in Golovnin Caldera, Kunashir Island, Russia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 443(107933), 15 p. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2023.107933>
- 12 Abdurakhmanov A.I., Razzhigaeva N.G., Rybin A.V. 2003. [Modern volcanic and seismic activity of Mendeleev volcano (Kunashir Island, Kuril Islands)]. *Bulletin of the Sakhalin Museum*, 10(1): 277–283. <https://elibrary.ru/ysqkwd>. (In Russ.).
- 13 Kalacheva E.G., Taran Y.A., Kotenko T.A., Inguaggiato S., Voloshina E.V. 2017. The hydrothermal system of Mendeleev Volcano, Kunashir Island, Kuril Islands: The geochemistry and the transport of magmatic components. *Journal of Volcanology and Seismology*, 11: 335–352. <https://doi.org/10.1134/S0742046317050037>.
- 14 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]. *Volcanology & Seismology*, 4–5: 5–32. (In Russ.).
- 15 Gorshkov G.S. 1967. [Volcanism of the Kuril island arc]. Moscow: Nauka, 288 p. (In Russ.). URL: [http://repo.kscnet.ru/156/1/Gorshkov\\_1967.pdf](http://repo.kscnet.ru/156/1/Gorshkov_1967.pdf) (accessed 15.10.2023).
- 16 Kalacheva E.G., Taran Y.A., Voloshina E.V., Tarasov K.V., Melnikov D.V., Kotenko T.A., Erdnjeva D.M. 2023. Crater Lake Kipyashchee in the caldera of Golovnin Volcano: Water and gas geochemistry, output of magmatic volatiles (Kunashir Island). *Journal of Volcanology and Seismology*, 17: 1–16. <https://doi.org/10.1134/S0742046322700063>
- 17 Belousov A., Belousova M., Kozlov D. 2017. Strong hydrothermal eruption 600 BP inside Golovnin Caldera, Kunashir Island, Kurile arc. *Geophysical Research Abstracts*, 19(EGU2017-7596).
- 18 Markhinin E.K. 1983. On the state of the volcanoes of Kunashir Island (March 1974 – May 1982). *Volcanology & Seismology*, 1: 43–51. (In Russ.).
- 19 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>

- 20 Zharkov R.V. 2014. *Thermal springs of the Southern Kuril Islands*. Vladivostok: Dalnauka Publ., 378 p. (In Russ.)/
- 21 Malyshev A.I. 2004. *Sulfur in the magmatic ore formation*. Ekaterinburg: IGG UrO RAN, 189 p. (In Russ.).
- 22 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 intra-oceanic arc volcanoes. In: Rouwet D. et al. (eds) *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Berlin, Heidelberg: Springer, p. 261–288. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_11)
- 23 Kim J., Lee K.-Y., Kim J.-H. 2011. Metal-bearing molten sulfur collected from a submarine volcano: implications for vapor transport of metals in seafloor hydrothermal systems. *Geology*, 39: 351–354. <https://doi.org/10.1130/G31665.1>
- 24 Colín-García M., Heredia A., Cordero G., Camprubí A., Negrón-Mendoza A., Ortega-Gutiérrez F., Beraldi H., Ramos-Bernal S. 2016. Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: a review. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 68(3): 599–620. <https://doi.org/10.18268/BSGM2016v68n3a13>

## Об авторах

**Малышев Александр Иванович** (<https://orcid.org/0000-0002-4306-8000>), кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория палеовулканизма и региональной геодинамики, Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварецкого УрО РАН (ИГГ УрО РАН), Екатеринбург, Россия, [malyshhev@igg.uran.ru](mailto:malyshhev@igg.uran.ru)

**Малышева Лидия Константиновна** (<https://orcid.org/0000-0002-2784-2182>), научный сотрудник, лаборатория палеовулканизма и региональной геодинамики, Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварецкого УрО РАН (ИГГ УрО РАН), Екатеринбург, Россия, [malysheva@igg.uran.ru](mailto:malysheva@igg.uran.ru)

Поступила 20.10.2025

Принята к публикации 01.12.2025

## About the Authors

**Malyshev, Aleksandr I.** (<https://orcid.org/0000-0002-4306-8000>), Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Lead Researcher, Laboratory of paleovulcanism and regional geodynamics, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia, [malyshhev@igg.uran.ru](mailto:malyshhev@igg.uran.ru)

**Malysheva, Lidiia K.** (<https://orcid.org/0000-0002-2784-2182>), Research, Laboratory of paleovulcanism and regional geodynamics, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia, [malysheva@igg.uran.ru](mailto:malysheva@igg.uran.ru)

Received 20 October 2025

Accepted 1 December 2025