

УДК 551.21

## ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ р. КАРЫМСКАЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ И ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ (п-ов КАМЧАТКА)

© 2024 г. Е. Г. Калачева\*, Д. В. Мельников, А. А. Долгая, Е. В. Волошина

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,  
бульвар Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия  
\*e-mail: keg@ksnet.ru*

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

В данной работе, на примере Карымского вулканического центра, дается оценка степени влияния вулканической и гидротермальной деятельности на химический состав речных вод, показаны объемы поступления с р. Карымская в акваторию Тихого океана макро и микро-элементов. Оценено качество речных вод по нормам, определенным для вод питьевого/культурно-бытового пользования и рыбохозяйственного значения. Показано, что формирование ионной нагрузки воды реки происходит преимущественно за счет притока термальных вод, а также за счет водно-растворимых комплексов пеплов извержений вулкана Карымский, поступающих в водосборную площадь реки. Ежегодный объем растворенного вещества, выносимого рекой в Кроноцкий залив Тихого океана, составляет более 90 килотонн.

*Ключевые слова:* Камчатка, река, количественная оценка, микроэлементы, химический состав, кальдера

DOI: 10.31857/S0203030624020046, EDN: LGNMRV

### ВВЕДЕНИЕ

Вулканические районы играют ключевую роль в регулировании геохимических циклов различных важных химических элементов, принимающих участие в изменениях климата, состава атмосферы и биосферы Земли. Во время извержений на поверхность Земли поступают гигантские массы вещества в виде пирокластики и лавовых потоков. Попадая в атмосферу, вулканический пепел переносится воздушными течениями на большие расстояния, воздействуя на среду обитания человека и природные экосистемы. Во время извержения вместе с пирокластикой происходит выброс магматических летучих ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и др.), отделившихся от магмы в процессе дегазации. Одним из наиболее распространенных и опасных вулканических газов является диоксид серы. Поступление  $\text{SO}_2$  в атмосферу происходит как во время извержений, так и в

периоды пассивной вулканической дегазации. Когда диоксид серы попадает в атмосферу, он реагирует с водными парами с последующим образованием серной кислоты, которая оказывает прямое воздействие на экосистемы. Выпадая на землю в виде кислотных дождей, серная кислота вымывает из почвы питательные вещества, необходимые растениям, влияет на pH и химический состав поверхностных и грунтовых вод.

Другим природным агентом, влияющим на наземные и водные экосистемы, являются разнообразные по своим физико-химическим свойствам термальные воды, разгружающиеся и в кальдерах вулканов. Химический состав вод рек, после поступления сформированных термальным стоком ручьев, может кардинально меняться, превращая их в непригодные для питьевых и хозяйственных нужд потоки.

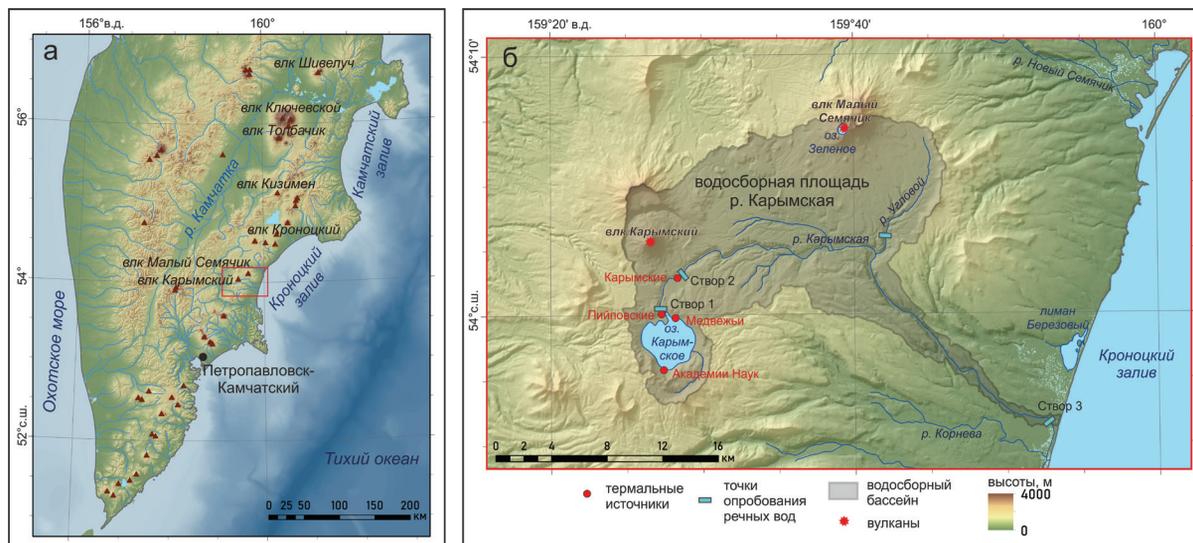


Рис. 1. Местоположение Карымского вулканического центра (а) и точки отбора термальных и речных вод (б).

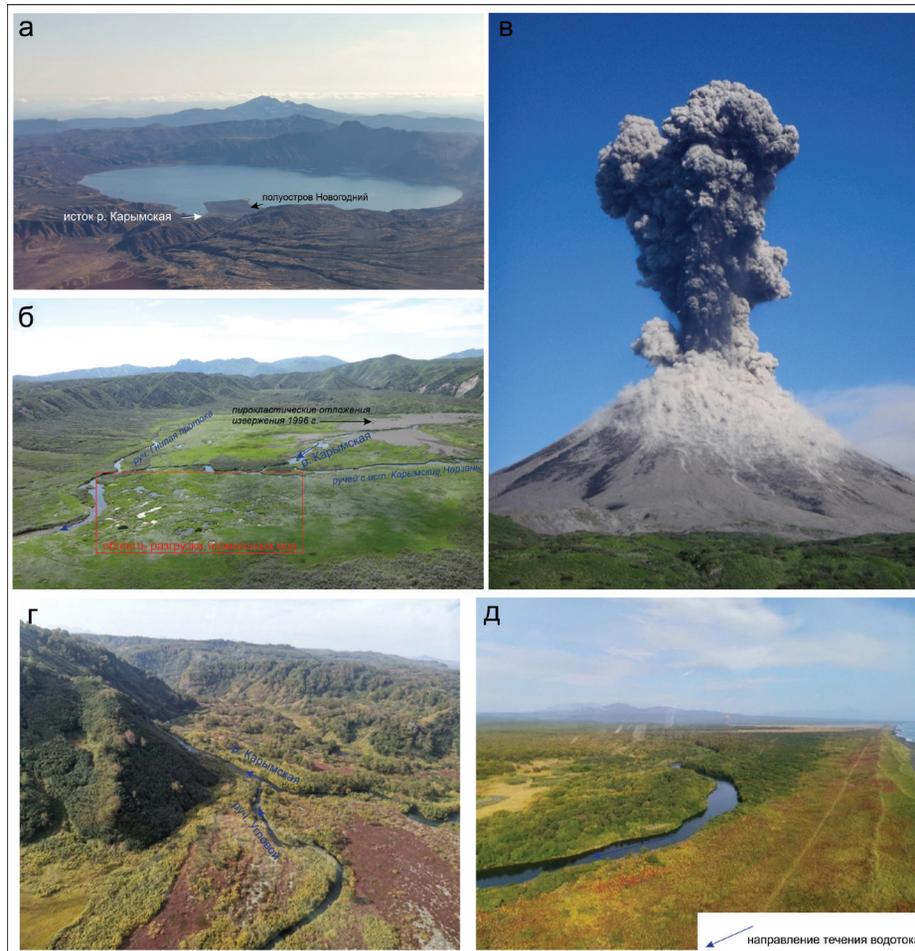
Карымский вулканический центр (КВЦ), расположенный в центральной части восточного побережья Камчатки на берегу Кроноцкого залива (рис. 1а), – один из наиболее ярких примеров, где в полной мере можно оценить последствия влияния как вулканической, так и гидротермальной деятельности на речной сток.

В пределах данного центра находятся два активных вулкана Карымский и Малый Семячик, сосредоточены очаги разгрузок термальных вод различной мощности и химического состава. В январе 1996 г. здесь произошло уникальное природное явление, повлиявшее на все экосистемы. Одновременно с началом очередного эруптивного цикла вулкана Карымский произошло мощное, но кратковременное подводное извержение в кальдере Академии Наук [Федотов, 1997; Муравьев и др., 1997]. Последствием этого события стало образование нового полуострова (Новогодний) в северной части оз. Карымское, кардинальное изменение его гидрохимического и биотического режима, появление новых термальных источников как на берегу, так и под водой [Вакин, Пилипенко, 1998, 2001; Вергасова и др., 1998; Ушаков, Фазлуллин, 1997; Карпов, Двигало, 2009]. Динамика восстановления гидрохимического режима озера, микробиоты подробно рассмотрены в работах [Карпов и др., 2008; Николаева и др., 2018; Taran et al., 2013].

Вулкан Карымский, расположенный в одноименной кальдере, является одним из наиболее

активных вулканов Камчатки. Это типичный стратовулкан центрального типа высотой около 1500 м, сложенный потоками лавы с прослойками пирокластики. Для него характерны эксплозивные и эксплозивно-эффузивные извержения. С 1771 г. (когда появились первые исторические сведения) произошло более 20 извержений [Иванов и др., 1991]. Последний период активизации вулкана, начавшийся в январе 1996 г., с некоторыми перерывами продолжается до настоящего времени. До 2004 г. на склоны вулкана изливались небольшие лавовые потоки. Последние лавовые образования (в виде лавового купола в кратере) отмечались в декабре 2005 г. После этого извержение перешло в эксплозивную фазу. В период с 2005 по 2022 гг. вулкан находился в состоянии средней степени активности. Чаще всего происходили кратковременные пепловые выбросы до высоты 3 км над уровнем моря, в отдельных случаях – до высоты 5–6 км над уровнем моря, в единичных случаях – до высоты 10 км над уровнем моря (рис. 2в).

Единственным водосборным элементом для КВЦ является р. Карымская. Она уравнивает практически постоянный уровень и объем воды одноименного озера в кальдере Академии Наук, пересекает котловину кальдеры Карымская, собирая весь грунтовый и термальный сток. В среднем течении она принимает воды руч. Угловой, дренирующего склоны вулкана Малый Семячик, и впадает в Кроноцкий залив Тихого океана (см. рис. 1б). Протяженность



**Рис. 2.** Река Карымская на разных участках от истока до устья.

а – озеро Карымское – исток одноименной реки; б – “Термальная котловина” в кальдере Карымская; в – вулкан Карымский в активной фазе; г – слияние р. Карымская с руч. Угловой; д – нижнее течение р. Карымская.

реки составляет 45 км, площадь водосбора (вместе с водосборной площадью оз. Карымское) составляет 248 км<sup>2</sup>.

Несмотря на большой объем работ, выполненных по изучению последствий подводного фреато-магматического извержения 1996 г. на окружающую среду [Андреев и др., 2003; Карпов и др., 2007; Дирксен, Дирксен, 2007; Андреев, Николаева, 2012; Федотов и др., 1998], речному стоку внимание уделялось очень мало. Нет опубликованных данных по составу р. Карымская в устье, не были проведены количественные и качественные оценки поступления вещества (растворенного и взвешенного) с речными водами Карымского вулканического центра в Тихий океан как до начала извержения 1996 г., так и после. Не была прослежена динамика изменения химического состава реки как вдоль русла, так и во времени.

В связи с вышесказанным, цель данного исследования заключается в проведении общей оценки воздействия вулканической и гидротермальной активности на химический состав р. Карымская, включая выявление изменения состава речной воды по данным опробования разных лет, количественная и качественная оценки выноса летучих и породообразующих компонентов в Кроноцкий залив Тихого океана с Карымского вулканического центра.

### ВОДОСБОРНАЯ ПЛОЩАДЬ РЕКИ КАРЫМСКАЯ

Согласно [Вулканический..., 1980], Карымский вулканический центр является мощной пространственной системой, дренирующей глубины Земли в течение последних 2 млн лет с общим объемом вынесенного на поверхность силикатного материала в 1700 км<sup>3</sup>. По своему

строению это тектонический купол, осложненный кальдерными депрессиями и вулканическими постройками в осевой части. По расположению кальдер и вулканов здесь выделены три основных сектора: Академический, Карымский и Семячинский. В осевой части этой структуры формируется грабен, наиболее четко прослеживающийся на участке сближенных кальдер вулканов Однобокий, Академии Наук и Карымский.

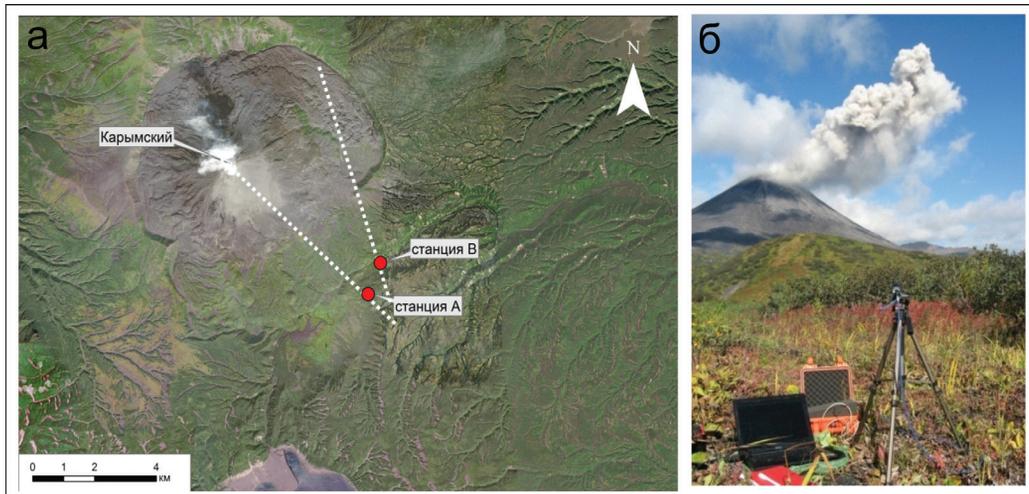
Река Карымская зарождается в Академическом секторе КВЦ (см. рис. 1, 2), как сток из оз. Карымское. Это озеро площадью  $\sim 12 \text{ км}^2$  и диаметром  $\sim 4 \text{ км}$  занимает большую часть дна кальдеры Академии Наук. В него впадает около 30 постоянных и временных водотоков, на берегу и под водой находятся выходы термальных вод. Основная гидротермальная разгрузка представлена кипящими щелочными, в том числе и с гейзерным режимом, источниками Академии Наук, расположенными на южном берегу. Две другие группы источников, расположенные в северной части кальдеры вблизи истока р. Карымская (Пийповские и Медвежьи), сформировались после подводного извержения 1996 г. [Муравьев и др., 1997; Вакин, Пилипенко, 1998; Вергасова и др., 1998]. Одним из последствий вулканического события стал всплеск гидротермальной деятельности в этом районе. Появилось несколько разнообразных по температуре и химическому составу групп источников. Некоторые крупные выходы находились непосредственно в русле р. Карымская вблизи истока [Вакин, Пилипенко, 1998; Карпов и др., 2008]. Постепенно количество термопроявлений и интенсивность разгрузки горячих вод снизились [Николаева и др., 2018; Таган et al., 2017]. Летом 2018 г. наблюдались только две небольшие группы горячих (температура до  $60^\circ\text{C}$ ) источников. Одна группа (источники Медвежьи) общим дебитом  $\sim 1 \text{ л/с}$  разгружается в озеро, другую группу (Пийповские источники) дренирует р. Карымская.

Из кальдеры Академии Наук в сопряженную с ней кальдеру р. Карымская течет по узкому ущелью тектонического происхождения бурным потоком с порогами и небольшим (высота до 3 м) водопадом. Река пересекает кальдеру Карымская в юго-восточной, наиболее пониженной и свободной от лавовых потоков, части,

называемой “Термальная котловина” [Вакин, Пилипенко, 2001] (см. рис. 2б). Здесь собирается грунтовый сток холодных вод с площади более  $40 \text{ км}^2$ , в результате чего территория сильно обводнена и заболочена. В центре котловины происходит разгрузка углекислых термальных вод общим дебитом  $\sim 700 \text{ л/с}$  [Пилипенко, 1989]. Встречаются источники двух типов: восходящие интенсивно газифицирующие с температурами до  $42^\circ\text{C}$  с невысокими дебитами (до  $1 \text{ л/с}$ ) и нисходящие мощные потоки вод, насыщенные углекислотой с дебитами до  $100 \text{ л/с}$ . Источники первого типа расположены непосредственно на заболоченном участке, а источники второго типа разгружаются из-под лавовых потоков по северному краю котловины.

Подводное извержение 1996 г. в кальдере Академии Наук оказало влияние и на кальдеру Карымская. Дважды, сразу после извержения из-за резкого таяния льда на озере и в мае 1996 г. после прорыва перемычки в истоке реки, сформированной продуктами извержения, по р. Карымская до самого устья прошли волны мощного паводка. Огромный объем пирокластического материала был вынесен в “Термальную котловину”, а река на входе в кальдеру изменила русло [Вакин, Пилипенко, 2001]. Новое положение русла сохраняется и в настоящее время. Общий объем термальной разгрузки после извержения не изменился [Вакин, Пилипенко, 1998; Таган et al., 2017]. Весь термальный и холодный грунтовый сток в котловине собирает р. Карымская.

После “Термальной котловины” р. Карымская вновь течет по узкой ящикообразной долине, изобилует порогами и водопадами. В реку впадают несколько небольших ручьев, стекающих со склона вулкана Карымский и бортов кальдеры. На высоте 343 м она принимает воды единственного крупного притока ( $Q = 1.5 \text{ м}^3/\text{с}$ ) — руч. Угловой, дренирующего склоны вулкана Малый Семячик (см. рис. 1, 2г). Вулкан Малый Семячик, расположенный в северо-восточной части КВЦ, представляет собой массив протяженностью  $\sim 3 \text{ км}$ , состоящий из трех слившихся разновозрастных построек. Кайно-Семячик — единственный действующий конус, увенчанный глубоким кратером, дно которого занимает ультракислое ( $\text{pH} < 1$ ) минерализованное оз. Зеленое, образовавшееся



**Рис. 3.** Измерение концентраций диоксида серы при помощи полевого ДОАС спектрометра. а – расположение временных станций (пунктирная линия – ось сканирования); б – вид станции А.

после извержения 1945–1946 гг. [Калачева и др., 2022 и ссылки в работе].

По мере продвижения к Кроноцкому заливу характер течения р. Карымская меняется. Так, в низовье русло реки становится менее извилистым, дно выровненным, а скорость течения постепенно замедляется (см. рис. 2д). Значимых притоков нет. Общий объем выносимой воды в Кроноцкий залив (по данным измерения в устье в сентябре 2021 г.) составляет  $9 \text{ м}^3/\text{с}$  (створ 3) (см. рис. 1б).

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения гидротермального и вулканического вклада в состав воды р. Карымская, а также для оценки выноса растворенных компонентов, нами были проведены гидрологические и гидрохимические работы на трех гидропостах: в истоке, ниже Карымских источников и в устье реки. Также проведено опробование всех групп термальных вод, разгружающихся в пределах кальдер, и наиболее крупного притока (руч. Угловой). Полевые исследования были проведены в летне-осенний период 2018, 2019, 2021 и 2022 гг.

В местах отбора проб проводилось измерение рН, температуры и удельной электропроводности (минерализации). Пробы воды на макрокомпонентный анализ отбирались в бутылки объемом 0.5 л, для определения микроэлементов пробы фильтровались в пробирки 50 мл.

Для определения расхода воды в р. Карымская на разных участках и других водотоках было

проведено измерение скорости течения водного потока по профилю реки, сделаны промеры глубин с шагом 1–2 м, измерена ширина реки. Для измерения скорости течения использовалась гидрометрическая вертушка ИСП–1М.

Анализ макрокомпонентов в водных пробах выполнялся в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН стандартными методами. Определение микроэлементов методом ICP-MS (Agilent 7500 SE) выполнялось в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН, Владивосток.

Для графического отображения геохимических данных и интерпретации результатов использован программный пакет OriginPro 2021.

Источник цифровой модели рельефа (см. рис. 1, 2) – Shuttle Radar Topography Mission (SRTM), снимки с разрешением 1 с (30 м). SRTM 1 Arc-Second Global (DOI: 10.5066/F7PR7TFT). В качестве батиметрической основы для прибрежных акваторий использована цифровая модель рельефа океанического дна, созданная проектом GEBCO (The General Bathymetric Chart of the Oceans), версия от июня 2022 г. GEBCO Compilation Group (2022) GEBCO 2022 Grid (DOI: 10.5285/e0f0bb80-ab44-2739-e053-6c86abc0289c).

Дистанционные измерения эмиссии диоксида серы на вулкане Карымский выполнялись в 2011 г. с помощью сканирующей системы, работающей на основе дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС). Технически сканер соответствует оборудованию,

**Таблица 1.** Распределение концентраций диоксида серы в связи с активностью Карымского вулкана (10–14 сентября 2011 г.) [Arellano et al., 2012]

	Количество измерений	Направление шлейфа	Скорость шлейфа, м/с	Высота шлейфа, м	Поток SO <sub>2</sub> , т/сут		
					диапазон	среднее	средне-квадратическое отклонение
Станция А	189	328 ± 35	6	1375 ± 340	28–3145	<b>480</b>	429
Станция В	243	333 ± 21	6	1375 ± 340	72–1159	<b>295</b>	202
А + В	432	331 ± 28	6	1375 ± 340	28–3145	<b>376</b>	334

разработанному в рамках проекта Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC) [Galle et al., 2010]. Наземные измерения осуществлялись из кальдеры Карымская, две временные станции были установлены на прямой видимости вулканических шлейфов на расстоянии 3–3.5 км от вершины вулкана (рис. 3).

В качестве спутниковых данных использовался глобальный каталог крупных источников выбросов SO<sub>2</sub>, основанный на измерениях, полученных со спектрометров Ozone Monitoring Instrument (OMI), Ozone Mapping and Profiler Suite (OMPS) и TROPospheric Monitoring Instrument (TROPOMI) [Fioletov et al., 2023]. Каталог содержит данные с 2005 по 2021 гг.

Для определения массы и ареала распространения содержащегося в атмосфере вулканогенного SO<sub>2</sub> использовались данные спектрометра AIRS (Atmospheric Infrared Sounder), который установлен на спутнике AQUA. AIRS, в отличие от приборов OMI, OMPS и TROPOMI, работает в инфракрасном диапазоне, для которого характерно интенсивное поглощение молекул диоксида серы в спектральном окне, равном примерно 7.34 мкм.

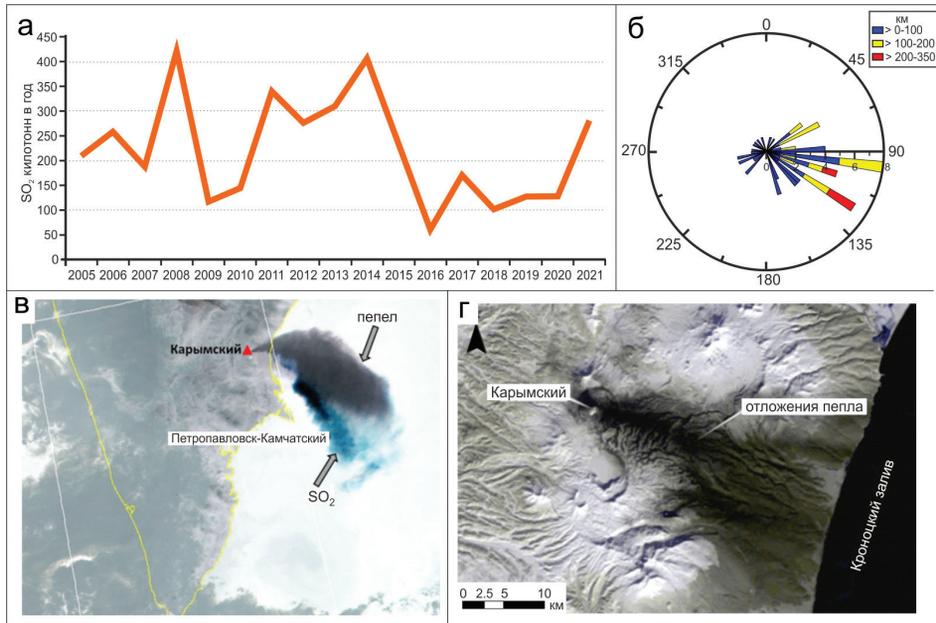
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Эмиссия SO<sub>2</sub> и пепловые шлейфы вулкана Карымский*

Для изучения эмиссии диоксида серы вулканом Карымский были использованы многолетние

спутниковые и наземные методы исследований. На основе наземных измерений при помощи дифференциальной оптической абсорбционной спектрометрии (ДОАС) было установлено, что существует четкая закономерность распределения концентраций газа от интенсивности эксплозий вулкана (табл. 1). Средние значения концентраций SO<sub>2</sub> при интенсивности пепловых выбросов до высоты 1.5–3 км над уровнем кратера вулкана составили 300–480 т в день.

Спутниковые наблюдения за активностью вулкана в ИВиС ДВО РАН ведутся постоянно на протяжении более 15 лет. Основными задачами мониторинга являются обнаружение пепловых облаков и шлейфов, определение их параметров (длина, площадь и азимут распространения) и определение концентрации диоксида серы как в период пассивной дегазации, так и на этапе активной фазы извержения [Гирина и др., 2018]. Данные спутникового зондирования позволяют проводить непрерывные наблюдения за всеми действующими вулканами Камчатки и Курильских островов. Благодаря этому существуют многолетние данные [Fioletov et al., 2023], позволяющие оценить общую эмиссию диоксида серы для любого действующего вулкана. На основе этих данных было определено, что среднегодовая эмиссия диоксида серы за период с 2005 по 2021 гг., поступающая из кратера вулкана Карымский, составляет 220–250 килотонн в год (рис. 4), что сопоставимо с данными, полученными путем наземных наблюдений.



**Рис. 4.** Эмиссия диоксида серы Карымским вулканом за период 2005–2021 гг., по спутниковым данным (а); диаграмма распространения (частота повторяемости направлений по сторонам света) и протяженности (в километрах) газовых и пепловых шлейфов вулкана Карымский (б); распространение пеплового (темный цвет) и газового (синий цвет) шлейфа от извержения Карымского вулкана. Общая площадь шлейфа 24 620 км<sup>2</sup>. Спутниковый снимок MODIS Terra 03.11.2021 11:37 UTC (в); типичный ареал распространения отложения пеплов от извержений Карымского вулкана. Спутниковый снимок Landsat-8, 02.03.2019 г. (г).

Доминирующими направлениями распространения газовых и пепловых шлейфов являются восточное и юго-восточное от вулкана (см. рис. 4б–4г), т.е. в направлении Кроноцкого залива. На спутниковых снимках отчетливо выделяются зоны покрытия пепловыми отложениями (см. рис. 4г). В качестве примера пространственного распространения пепловых и газовых шлейфов можно рассмотреть извержение 3 ноября 2021 г. (см. рис. 4в). Шлейф зафиксирован на спутниковых снимках MODIS. Высота пеплового выброса составила 6–8 км над уровнем моря (<http://www.kscnet.ru/ivs/kvert/van/?n=2021-135>). Пепловый шлейф протягивался на восток–юго-восток от вулкана. На спутниковых снимках хорошо видна дифференциация между пепловым и газовым шлейфом. Газовый шлейф (SO<sub>2</sub>) находился на более высоких уровнях (9 км над уровнем моря), чем пепловый (6–7 км над уровнем моря).

Вопрос определения массы вулканического пепла, продуцируемого в ходе извержения, достаточно сложный. Существующие методы спутникового анализа позволяют определить массу пепла только по верхней границе пеплового облака. Однако методом наземной

инфракрасной съемки пеплового облака удалось оценить минимальную массу выброшенного пепла при достаточно слабом извержении до высоты 1.5 км над уровнем кратера вулкана. Минимальное значение составило 69 т пепла [Lopez et al., 2013].

#### *Химический состав воды р. Карымская*

**Макрокомпонентный состав и его эволюция во времени.** Река Карымская отличается значительной вариативностью химического состава воды как вдоль русла, так и во времени (табл. 2). В связи с тем, что в истоке ее состав отвечает интегрированному составу одноименного озера, все изменения, происходящие в гидрохимии озера, сказываются на количественных и качественных показателях речного ионного стока на данном участке реки. Химический состав воды оз. Карымское определяется составом атмосферных осадков, а также поверхностных и подземных вод, питающих водоем. До событий 1996 г. по данным наиболее ранних измерений, выполненных в 1984 г., вода в истоке отвечала гидрокарбонатно-натриевому гидрохимическому типу (рис. 5) с минерализацией <100 мг/л и

Таблица 2. Химический состав реки Карымская в период с 1984 по 2022 гг., мг/л

Дата	T	pH	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	M <sup>1</sup>	ЛИ <sup>2</sup>
<b>Исток реки (створ 1)</b>													
Июль 1984	1.0	7.05	10.4	1.6	1.6	0.5	8.5	3.8	35.1	0.10	30.0	92	а
Апрель 1989	1.5	6.70	13.0	1.2	2.8	0.2	11.0	6.2	19.0	н.д.	33.1	87	б
Август 1993	7.5	7.45	14.0	0.9	6.0	0.6	21.3	4.8	22.0	н.д.	45.0	115	з
Июль 1996	16.0	3.30	57.0	5.8	66.0	10.0	38.0	331.0	0.0	1.50	119.4	629	б
Июль 1997	17.0	3.76	49.5	4.1	38.5	9.7	36.2	211.3	0.0	0.80	89.4	439	в
Август 1998	14.0	3.83	51.4	7.6	41.3	10.5	42.8	149.8	0.0	1.00	97.9	402	г
Сентябрь 1999	16.0	4.00	62.0	8.4	40.0	11.7	45.0	221.0	0.6	0.80	100.6	490	б
Август 2000	17.0	4.70	69.0	6.7	34.0	8.5	43.0	206.0	6.1	0.80	125.0	499	б
Июль 2001	16.0	4.86	44.0	н.д.	23.3	7.8	31.9	134.5	0.6	0.60	91.7	334	г
Июль 2002	15.0	4.87	51.0	7.5	29.7	8.3	43.3	172.9	1.2	н.д.	60.6	375	з
Август 2003	14.8	5.29	51.5	6.0	26.5	7.8	36.9	148.9	1.2	0.70	91.9	371	д
Август 2005	16.5	5.98	43.0	4.7	22.0	4.9	35.5	111.4	2.4	0.40	91.6	316	д
Июль 2006	17.1	6.35	47.0	4.5	22.4	8.3	41.2	127.7	9.8	н.д.	73.3	334	д
Август 2007	14.5	6.80	46.9	3.9	16.8	6.1	42.6	105.6	7.3	н.д.	58.2	287	д
Август 2009	16.0	6.48	35.8	3.8	32.9	4.4	32.6	76.8	12.2	0.40	50.0	249	д
Сентябрь 2012	15.5	7.68	38.2	3.7	12.6	3.1	31.2	83.0	18.0	0.45	50.0	240	е
Август 2013	14.0	7.20	32.3	3.3	11.2	2.4	31.2	56.0	14.0	н.д.	42.4	193	д
Июль 2015	17.4	7.25	30.0	3.4	10.0	1.7	31.2	48.0	13.4	н.д.	65.0	203	е
Июль 2018	10.1	6.90	31.7	2.8	7.6	1.7	30.2	32.4	27.0	0.24	63.3	197	з
Август 2022	н.д.	7.37	30.2	2.7	6.8	1.7	26.3	23.2	37.0	0.25	59.4	187	з
<b>На выходе из кальдеры Карымская (створ 2)</b>													
Июль 1984	8.5	7.80	35.0	5.2	16.0	20.0	30.0	66.0	137.0	0.10	43.1	352	а
Август 1993	14.0	6.12	34.0	2.3	20.0	18.2	31.9	81.6	107.0	н.д.	48.6	343	з
Май 1996	н.д.	3.25	57.4	6.6	66.0	15.1	38.3	374.0	0.0	0.13	119.4	677	ж
Июль 1996	16.0	6.40	299.0	26.0	50.0	33.0	50.0	691.0	181.0	0.80	77.5	1408	б
Август 1997	19.0	6.20	71.0	9.7	38.0	43.0	95.0	192.0	200.0	0.50	74.4	724	б
Сентябрь 1999	17.0	6.90	102.0	10.0	40.0	52.0	91.0	221.0	223.0	0.60	92.5	832	б
Август 2000	20.0	6.40	101.0	8.7	39.0	40.0	86.0	230.0	207.0	0.50	115.0	827	б
Июль 2015	19.5	6.40	62.0	6.8	22.0	29.0	51.0	134.0	132.0	0.45	59.0	496	з
Июль 2018	11.7	6.90	56.0	4.6	20.1	33.6	52.0	111.1	139.0	0.22	56.6	473	з
Сентябрь 2019	14.7	6.21	57.5	4.8	21.2	35.4	54.1	111.6	143.0	0.31	57.1	485	з
<b>Устье реки (створ 3)</b>													
Сентябрь 2021	10.0	7.22	33.0	3.6	19.0	15.3	28.4	84.5	107.0	0.40	74.4	366	з

Примечание. <sup>1</sup> – минерализация; <sup>2</sup> – литературный источник: а – [Пилипенко, 1989], б – [Вакин, Пилипенко, 2001], в – [Карпов, 2004], г – [Андреев, Николаева, 2012], д – [Николаева и др., 2018], е – [Taran et al., 2017], ж – [Фазлуллин и др., 2000], з – данная работа.; н.д. – нет данных.

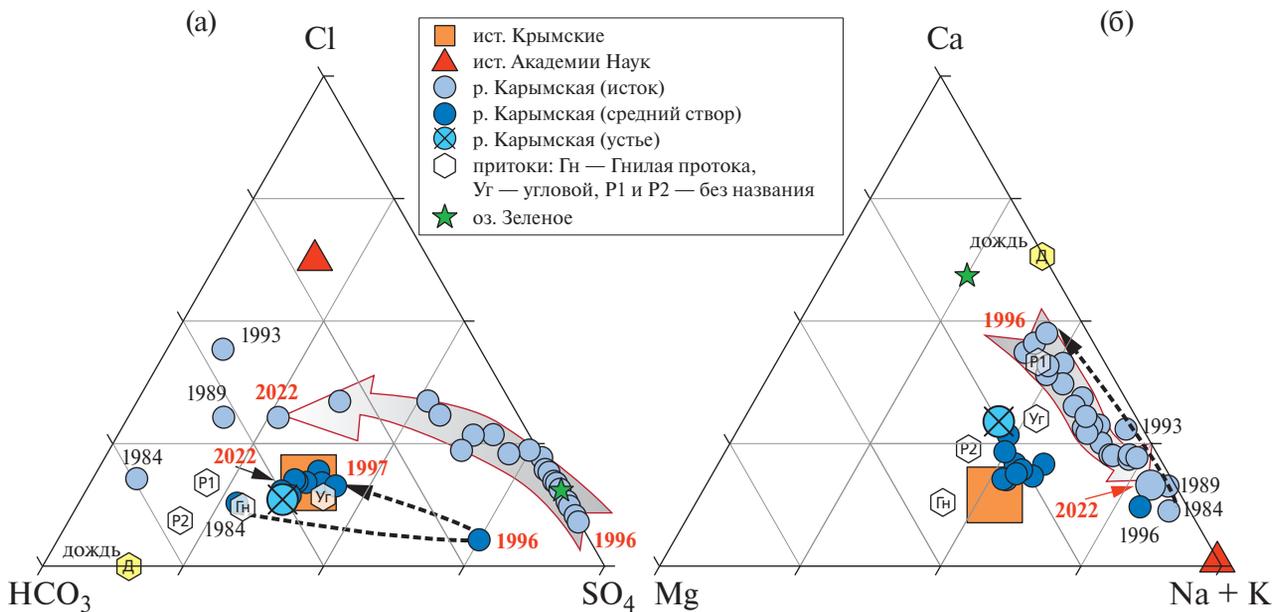


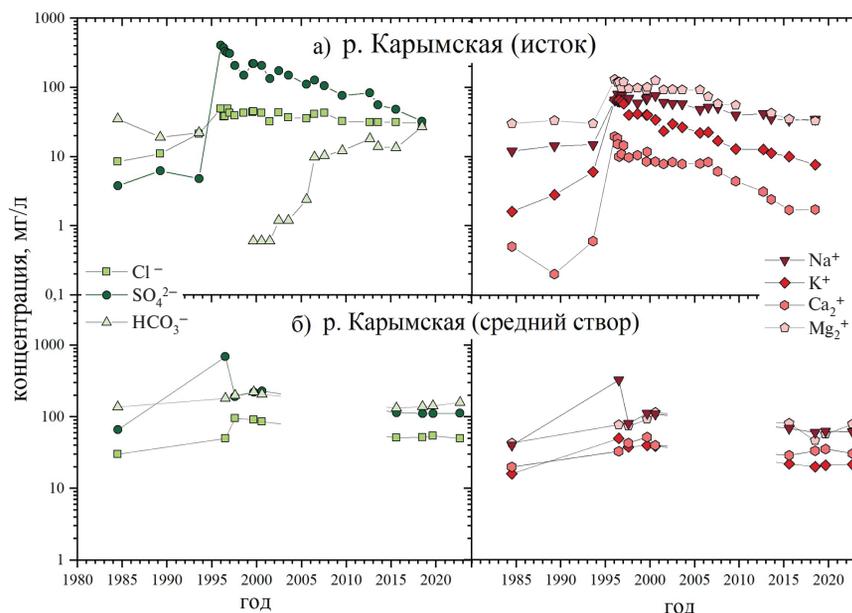
Рис. 5. Анионный (а) и катионный (б) состав (мг/л) термальных и речных вод Карымского вулканического центра.

pH ~7. По результатам химических анализов проб 1987 и 1993 гг. выявляются некоторые изменения в соотношениях макроэлементов. В анионном составе есть тренд в сторону увеличения хлор-ионов и уменьшения количества гидрокарбонат-ионов, а в катионном — смещение в сторону увеличения содержания  $\text{Ca}^{2+}$  (с 1.2 до 6 мг/л). Ограниченное число данных не позволяет сделать однозначных выводов, однако, вполне возможно, что произошедшее извержение предварялось дегазацией, поставившей в озерную воду летучие компоненты (S и Cl).

Следствием подводного извержения января 1996 г. стала гидрохимическая эволюция оз. Карымское за счет влияния как фумарольной, постмагматической, так и гидротермальной деятельности [Николаева и др., 2018]. Как показано в цитируемой работе, вместе с изверженным материалом в воду поступили сера, кальций и магний, а активизация гидротермальной деятельности привела к обогащению раствора натрием, калием и хлором. В результате произошла резкая смена гидрохимического типа воды. Вода в истоке реки приобрела сульфатно-кальциевый гидрохимический тип, снизился pH до 3.2, а минерализация увеличилась до 0.7 г/л. Со временем роль вулканической

составляющей, однократно привнесенной в озеро, в формировании химического состава воды постепенно стала снижаться, тогда как гидротермальный вклад остается на постоянном уровне до настоящего времени. Новообразованные и постоянные участки разгрузки термальных хлоридно-натриевых вод (наземные и подводные) являются основными поставщиками Na, K и Cl в озеро и в настоящее время. Основная группа горячих и кипящих источников, в том числе и с гейзерным режимом, расположена на южном берегу озера (источники Академии Наук) (см. рис. 1б). Она представлена хлоридными натриевыми водами с максимальной концентрацией  $\text{Cl}^-$  ~400 мг/л, содержание сульфат- и гидрокарбонат-ионов чуть более 100 мг/л. Уровень значений  $\text{Na}^+$  составляет 300 мг/л, магний в катионном составе отсутствует, а кальций находится на уровне первых единиц (см. табл. 2).

Длительная гидрохимическая эволюция гидрохимии озера приводит к постоянной трансформации гидрохимического типа воды истока р. Карымская (см. рис. 5). За весь период наблюдения произошла трансформация с Na- $\text{HCO}_3$  типа через Ca- $\text{SO}_4$  к Na- $\text{HCO}_3$ -Cl. По состоянию на 2022 г., по соотношению катионов состав



**Рис. 6.** Изменение содержания макрокомпонентов в воде р. Карымская в истоке (а) и на выходе из кальдеры Карымская (б).

воды близок к данным 1989 г., тогда как в анионном составе еще не достигнуты первоначальные соотношения, хотя тенденция к этому есть, несмотря на появление новой подводной термальной разгрузки с высоким содержанием  $\text{Cl}^-$  после извержения 1996 г.

На выходе из “Термальной котловины” (створ 2) соотношение катионов и анионов в составе р. Карымская остается постоянным весь период наблюдения, за исключением 1996 г., когда наблюдалось резкое изменение гидрохимического типа на  $\text{Na-SO}_4$ . Это связано с поступлением значительного объема  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в состав воды за счет вымывания продуктов ионно-обменных реакций из тонкодисперсных отложений грязевых потоков, прошедших по долине Карымской весной 1996 г. [Вакин, Пилипенко, 2001].

На рис. 6 показано изменение химического состава речных вод во времени по замерам, выполненным на двух гидропостах (исток и выход из кальдеры Карымская). В построении графиков задействованы как авторские данные, так и все известные опубликованные результаты химических анализов речных вод [Пилипенко, 1989; Вакин, Пилипенко, 2001; Фазлуллин и др., 2000; Карпов, 2004; Карпов и др., 2008; Андреев, Николаева, 2012; Николаева и др., 2018].

Хорошо виден резкий рост концентраций всех компонентов в 1996 г., произошедший за счет резкого изменения химического состава воды в озере, как в истоке, так и на втором гидропосту.

По сравнению с 1993 г., в 1996 г. содержание сульфат-иона в истоке реки увеличилось до 374 мг/л (в 80 раз),  $\text{Cl}^-$  — до 38 мг/л (в 2.5 раза). За счет значительного снижения pH (с 6.7 до 3.2), концентрация  $\text{HCO}_3^-$  уменьшилась до нуля. В воде появился один из основных спутников вулканических эксгаляций — фтор (1.7 мг/л). Количество макрокатионов также значительно увеличилось (см. табл. 2):  $\text{Na}^+$  — в 4 раза,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  — в 10 раз,  $\text{SiO}_2$  — в 2.5 раза. В целом минерализация возросла в 6 раз (до 0.6 г/л).

В дальнейшем, за счет постоянного водообмена стало происходить постепенное восстановление гидрохимического режима озера, которое фиксируется и в истоке р. Карымская. Как видно из графика (см. рис. 6а), в анионном составе происходит постепенное снижение содержания сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и увеличение  $\text{HCO}_3^-$ , продолжающееся и спустя почти 30 лет со времени событий 1996 г. Резкий рост гидрокарбонат-ионов произошел при повышении pH до 6 (2005–2006 гг.). При этом концентрация хлор-ионов достаточно долго (до 2007 г.) оставалась на уровне,

**Таблица 3.** Химический состав поверхностных водотоков и термальных источников долины р. Карымская, мг/л

Место отбора	Дата отбора	T, °C	pH <sub>лаб</sub>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	M
Карымские источники	09.2019	39.9	5.93	0.24	292	663	340	31.0	105	234	751	127	2543
Руч. Угловой (устье)	09.2021	5.9	7.01	0.11	5.7	17.1	11.6	1.4	7.5	4.4	17.1	27.6	92.5
Дождь	07.2018	н.о.	5.18	н.о.	н.о.	1.5	0.3	н.о.	0.5	н.о.	8.0	<1.07	10.2
Руч. Гнилая протока (устье)	07.2018	13.4	6.81	0.18	66.3	162	75.7	5.1	24.2	78.8	318	31.5	762
Ручей у стационара	07.2018	0.8	6.8	0.08	4.4	5.3	2.8	1.6	3.9	1.1	16.0	<1.07	35.1

установившемся с 1996 г. (~40 мг/л), затем снизилась до 30–32 мг/л (2009–2018 гг.), что связано с постоянным дополнительным гидротермальным вкладом в состав воды озера. Тенденция к снижению фиксируется и в 2022 г.

В катионном составе после резкого всплеска в 1996 г. можно увидеть (см. рис. 6а) уменьшение концентраций всех компонентов, происходящее с разной скоростью. Медленнее всего снижается содержание Na<sup>+</sup>, так же как и Cl<sup>-</sup>. Количество кальция и магния уменьшается значительно быстрее, чем натрия, за счет отсутствия этих компонентов в составе подводных разгрузок гидротерм, но еще не достигли уровня, фиксируемого до извержения. Минерализация воды в истоке реки к 2018 г. снизилась до 157 мг/л, что только в 1.5 раза превышает значение 1993 г.

Опубликованных данных по химическому составу реки за пределами кальдеры Академии Наук не так много. Опробования, выполнявшиеся на выходе из “Термальной котловины”, ограничены двумя временными промежутками: первый – 1984–2000 гг. [Пилипенко, 1989; Вакин, Пилипенко, 2001], второй – наши измерения, начатые в 2015 г. и продолжающиеся в настоящее время. Оба этапа охватывают период до и после извержения 1996 г. и позволяют оценить современное состояние реки на этом участке.

На рис. 6б показана эволюция химического состава воды реки на восточной границе кальдеры Карымская (створ 2). Необходимо отметить, что и до событий 1996 г. химический состав воды здесь значительно отличался от показателей в истоке за счет поступления большого количества холодных и термальных вод (общим объемом ~4 м<sup>3</sup>/с), разгружающихся в долине

реки в южной части кальдеры. Для Карымских термальных источников характерны высокие содержания сульфат- и гидрокарбонат-ионов. В наиболее горячих выходах количество SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> примерно равное и составляет 600–700 мг/л (табл. 3). Концентрация хлор-ионов не превышает 200–250 мг/л. Источники имеют необычный катионный состав, преобладает Na<sup>+</sup> (304 мг/л), а содержание Mg<sup>2+</sup> выше, чем Ca<sup>2+</sup>. Гидротермальный вклад отражается на составе речных вод, последние приобретают черты Карымских источников в соотношениях макрокомпонентов (см. рис. 5) при более низкой минерализации за счет разубоживания холодными поверхностными и подземными водами.

На графике (см. рис. 6б) хорошо виден всплеск содержания SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Na<sup>+</sup> в воде р. Карымская на выходе из “Термальной котловины”, связанный с последствиями извержения 1996 г., приведший на короткое время к смене соотношений макрокомпонентов (см. рис. 5) в речной воде. Однако уже в 1997 г. наблюдается резкое снижение концентраций этих элементов. Тенденция к уменьшению сохраняется и в настоящее время, однако соотношение макрокомпонентов даже спустя более чем 25 лет (в 2022 г.) на этом участке отличается от данных до извержения.

Опубликованных данных по гидрохимии р. Карымская в нижнем течении найти не удалось, поэтому проследить, как изменялся состав воды в нижнем течении, не представляется возможным. Наши измерения были выполнены в сентябре 2021 г. Вода в устье реки относится к Na-Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> типу с минерализацией 330 мг/л и pH = 6.8. По соотношению анионов и катионов состав соответствует значениям, полученным на выходе из кальдеры Карымская

(см. рис. 5). Следовательно, дополнительных источников, способных значительным образом изменить химический состав р. Карымская в нижнем течении, нет. Наиболее крупный приток реки – ручей Угловой – также относится к гидрокарбонатно-натриевому типу вод. Вода пресная, близнеутральная с минерализацией 100 мг/л. Ручей Угловой – единственный водоток, дренирующий склоны вулкана Малый Семячик внутри КВЦ. Его химический состав является дополнительным подтверждением отсутствия скрытого стока из озера, заполняющего кратер активного вулкана. Химический состав оз. Зеленое кардинально отличается от состава термальных источников кальдер Карымская и Академии Наук (см. рис. 5). Минерализация и температура воды меняется в зависимости от состояния вулкана, оставаясь всегда ультракислой (рН <1). По состоянию на сентябрь 2021 г. вода холодная, минерализованная (22 г/л), сульфатно-хлоридная. В катионном составе преобладают алюминий и железо [Калачева и др., 2022 и ссылки в работе].

**Микрокомпонентный состав.** В отличие от макрокомпонентного состава, изучению микроэлементов в составе вод р. Карымская на различных участках до настоящего времени практически не уделялось внимания. Необходимых данных, отражавших период до подводного извержения 1996 г., найти не удалось. В связи с этим, определить степень влияния вулканического события на микроэлементный состав воды в реке не представлялось возможным. Как показал анализ химического состава воды за многолетний период, с 2015 г. наблюдается достаточно стабильное состояние реки по всем компонентам. Используя данные гидрохимического опробования 2018 и 2021 гг. (табл. 4), мы можем оценить современный уровень микроэлементной нагрузки в трех ключевых участках реки (в истоке, на выходе из кальдеры Карымская и в устье). Для сравнительного анализа дополнительно представлены данные по микроэлементному составу источников Карымские и руч. Угловой. Суммарное количество микроэлементов в истоке реки составляет 0.92 мг/л. Максимальные величины приходятся на бор (0.47 мг/л), железо (0.18 мг/л), цинк (0.063 мг/л), мышьяк (0.047 мг/л), литий (0.034 мг/л), алюминий (0.026 мг/л), стронций (0.022 мг/л), барий (0.016 мг/л). Концентрации Pb, Cs, Rb, Sb, Ge, Ni, Mn, Zr, Ti, Sc (см. табл. 4)

не превышают 0.01 мг/л, остальных элементов, включая суммарное значение редкоземельных элементов – 1 мкг/л. На других участках (при увеличении расхода реки) содержание микроэлементов в воде закономерно уменьшается. Так, на выходе из кальдеры Карымская в воде суммарное содержание микроэлементов составляет 0.73 мг/л. Наблюдается заметное увеличение концентраций стронция (0.051 мг/л), бария (0.019 мг/л) и лития (0.046 мг/л), а содержание железа и бора остается на уровне, выявленном в истоке реки. В устье общее количество микроэлементов остается достаточно высоким – 0.435 мг/л. Для сравнения можно отметить, что суммарное содержание редких элементов в притоке реки – руч. Угловой составляет 0.154 мг/л. Концентрация большинства компонентов, включая бор, железо, литий и медь, снижается в несколько раз. Вместе с тем, наблюдается увеличение более чем в 2 раза (по сравнению с 1-м и 2-м участками) содержания ванадия (7.4 мг/л), а количество стронция и свинца находится на уровне, выявленном в створе 2, алюминия – как в истоке.

**Качество воды р. Карымская.** Качество воды р. Карымская после извержения (по состоянию на 2002 г.) кратко рассматривается в работе [Карпов и др., 2007]. Авторы цитируемой статьи указывают, что в этот период наблюдались значительные превышения норм предельно допустимых концентраций (ПДК) для хозяйственно-питьевого назначения по магнию, бору, литию и кадмию (более чем в 7–10 раз).

В ходе анализа полученных нами данных по современному состоянию р. Карымская выявлено следующее. По макрокомпонентному составу и физико-химическим параметрам (рН, температура и минерализация) вода в истоке не превышает установленные нормы ПДК для вод питьевого/культурно-бытового<sup>1</sup> пользования и рыбохозяйственного значения<sup>2</sup>. На выходе

<sup>1</sup> Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”: Постановление Главного государственного санитарного врача РФ № 2 от 28.01.2021 г.

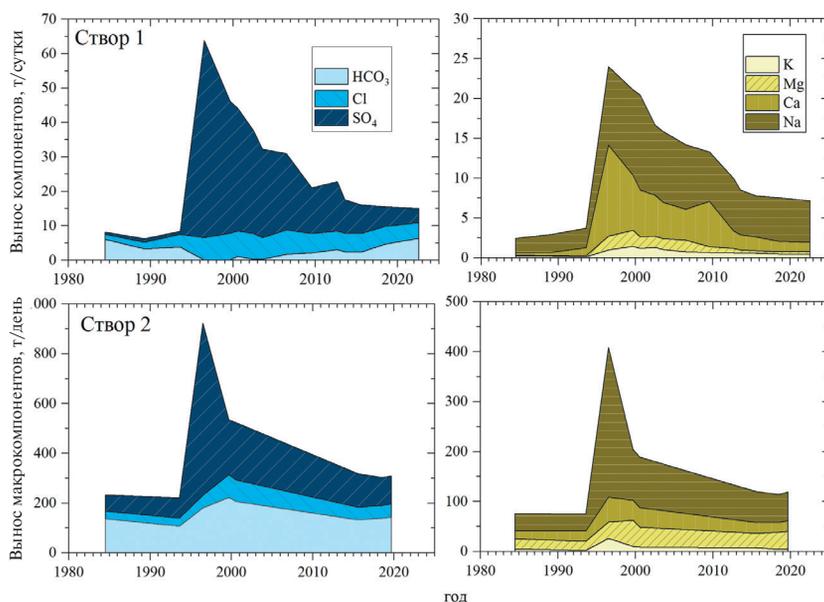
<sup>2</sup> Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Минсельхоза Российской Федерации № 552 от 13.12.2016 г. (ред. от 12.10.2018 г. и от 10.03.2020 г.).

Таблица 4. Микроэлементный состав речных и термальных вод долины р. Карымская, мкг/л

Элементы	ПДК, ХП/РХ	р. Карымская			Карымские источники	Руч. Угловой
		Створ 1	Створ 2	Створ 3		
		Июль 2018		Сентябрь 2021	Июль 2018	Сентябрь 2021
<b>Li</b>	30/80	<b>34.140</b>	<b>45.840</b>	23.810	<b>277.680</b>	2.460
Be	0.2/0.3	0.006	0.003	0.001	0.005	0.001
<b>B</b>	500/500	467.390	405.830	254.85	<b>1096.560</b>	88.680
Al	20/40	26.440	14.570	22.56	14.410	9.800
Sc	–	2.793	3.289	0.124	10.567	0.087
Ti	100/60	1.071	1.260	0.686	6.495	0.798
<b>V</b>	<b>100/1</b>	<b>2.749</b>	<b>1.313</b>	<b>7.389</b>	<b>1.351</b>	<b>8.679</b>
Cr	50/20	4.470	1.601	1.503	4.471	1.823
<b>Mn</b>	100/10	3.262	3.409	4.808	<b>417.767</b>	0.488
<b>Fe</b>	<b>300/100</b>	<b>182.880</b>	<b>138.830</b>	32.860	<b>357.800</b>	10.430
Co	100/10	0.104	0.069	0.056	0.254	0.016
Ni	20/10	3.504	2.441	0.607	3.254	0.097
<b>Cu</b>	<b>100/1</b>	<b>17.782</b>	<b>2.142</b>	<b>1.303</b>	<b>3.966</b>	0.453
<b>Zn</b>	5000/10	<b>62.706</b>	10.040	1.460	<b>14.502</b>	0.539
Ga	–	0.036	0.018	0.011	0.022	0.017
Ge	–	1.334	0.931	0.214	1.772	0.025
<b>As</b>	<b>10/10</b>	<b>47.280</b>	7.320	6.248	1.680	2.952
Se	10/2	0.521	0.649	0.464	1.709	0.451
Rb	100/100	6.452	7.514	4.302	31.973	0.929
Sr	7000/400	22.320	50.928	59.005	253.156	14.877
Y	–	0.027	0.015	0.024	0.018	0.006
Zr	/70	0.058	0.040	0.044	0.055	0.033
Nb	10/	0.002	0.002	0.001	0.003	0.000
<b>Mo</b>	<b>70/1</b>	<b>2.971</b>	<b>1.723</b>	0.983	0.870	0.538
Ag	50/	0.230	0.219	0.157	0.209	0.011
Cd	1/1	0.133	0.032	0.014	0.038	0.004
Sn	-/112	0.373	0.109	0.010	0.111	0.011
Sb	5/	1.169	0.709	0.598	0.378	0.574
Cs	/1000	3.376	2.824	0.610	7.360	0.006
Ba	700/740	16.289	19.167	4.450	37.727	2.622
Σ РЗЭ	–	0.240	0.123	0.038	0.144	0.016
Hf	–	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001
Tl	0.1/	0.038	0.022	0.009	0.018	0.008
<b>Pb</b>	<b>10/6</b>	<b>7.396</b>	5.103	<b>6.290</b>	3.696	<b>6.750</b>
Th	–	0.004	0.003	0.001	0.005	0.000

Примечание. ПДК (предельно допустимые концентрации вредных веществ в водах); ХП – хозяйственно-питьевые нужды (СанПиН 1.2.3685-21); РХ – рыбохозяйственного значения<sup>3</sup>; РЗЭ – редкоземельные элементы.

<sup>3</sup> Приказ Минсельхоза Российской Федерации № 552 от 13.12.2016 г. (ред. от 12.10.2018 г. и от 10.03.2020 г.) Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.



**Рис. 7.** Изменение объема ионного стока р. Карымская в истоке (створ 1) и на выходе из кальдеры Карымская (створ 2).

из кальдеры Карымская (створ 2) есть небольшое превышение по сульфат-иону (1.1 ПДК). По ряду элементов ПДК для питьевых вод и вод рыбохозяйственного значения значительно различаются (см. табл. 4), что не дает однозначной картины в определении качества воды. В истоке вода непригодна для рыбохозяйственного значения из-за загрязнения соединениями меди (17 ПДК), цинка (6 ПДК), мышьяка (4.7 ПДК), молибдена (2.9 ПДК), ванадия (2.7 ПДК), железа (1.8 ПДК) и свинца (1.2 ПДК). Для вод питьевого/культурно-бытового назначения есть только превышения по содержанию мышьяка (4.7 ПДК) и лития (1.1 ПДК). На втором створе р. Карымская, за счет притока холодных пресных вод и возможного осаждения минеральных соединений, наблюдаются снижения концентраций практически всех микроэлементов за исключением щелочных и щелочноземельных элементов (стронций, рубидий, литий, барий), поступающих с термальными водами. Нарушение нормативов, предусмотренных в целях обеспечения безопасности/безвредности для человека, есть только в отношении содержания лития (1.5 ПДК). Для рыбохозяйственного значения сохранилась, как и в истоке, непригодность воды из-за загрязнения отдельными элементами (V, Fe, Cu, Mo). Следует отметить, что ванадием и свинцом загрязнена

вода руч. Угловой (8 и 1.1 ПДК соответственно). В результате, вода в устье р. Карымская сохраняет превышение по предельно допустимым концентрациям данных загрязняющих веществ. При этом, по содержанию микроэлементов для питьевого/культурно-бытового использования вода в устье полностью пригодна.

#### *Вынос макро- и микроэлементов р. Карымская в Кроноцкий залив Тихого океана*

Изменение ионного стока (1-й и 2-й участки реки) во времени. Первые количественные оценки химического стока (макрокомпоненты) из озера с р. Карымская, с учетом вклада термальных источников до и после извержения 1996 г. представлены в работах [Вакин, Пилипенко, 1998, 2001].

Опубликованных данных измерений расходов реки, выполненных одновременно с гидрохимическим опробованием, за период с 2000 по 2015 гг. найти не удалось. Однако, по данным многолетних наблюдений выявлено [Андреев, Николаева, 2012], что средний расход реки в истоке (створ 1, см. рис. 1б) составляет  $\sim 2$  м<sup>3</sup>/с, а на выходе из кальдеры Карымская (створ 2, см. рис. 1б) —  $\sim 4.5$ – $5$  м<sup>3</sup>/с. Измерения, выполненные нами в 2015 и 2018 гг., как на первом, так и на втором створе, с учетом погрешности измерения  $\sim 20\%$  дают схожие значения.

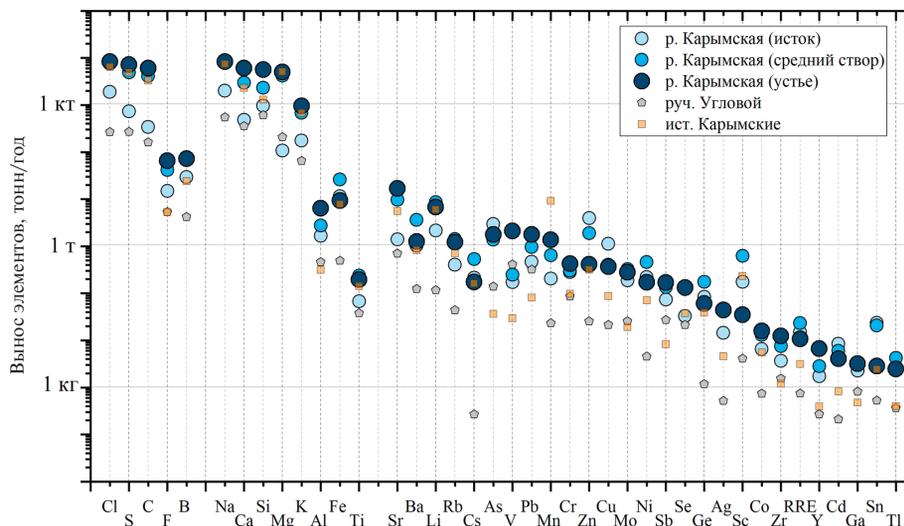


Рис. 8. Годовой элементный сток по руслу р. Карымская на отдельных участках.

Следовательно, используя результаты химических анализов и среднестатистический расход, можно сделать ориентировочную оценку ионного стока на двух ключевых участках реки в различные годы и проследить изменения объема выносимого вещества за пределы обоих кальдер за весь период наблюдения. На рис. 7 показано изменение ионного стока в истоке реки (створ 1) и на выходе из кальдеры Карымская (створ 2) в период с 1984 по 2022 гг.

Хорошо видно, что до 1996 г. наблюдался минимальный сток макроэлементов в истоке, составлявший ~10 т/сут. Прирост на втором участке (в “Термальной котловине”) преимущественно за счет поступления термальных вод в этот период составлял ~110 т/сут, в результате за пределы двух смежных кальдер ежедневно выносилось ~120 т растворимого вещества, причем, практически половина ионного стока была представлена гидрокарбонатом (56 т). Извержение 1996 г. вызвало резкое увеличение выносимых рекой из оз. Карымское растворенных элементов, в первую очередь за счет поступления вулканической серы. При общем ионном стоке ~90 т/сут на сульфат-ион приходилось ~57 т/сут. На втором участке в этот аномальный год ежедневно добавлялось еще ~450 т, из которых половина приходилась на  $\text{SO}_4^{2-}$ . Учитывая, что объем термальных вод, разгружающихся в кальдере Карымская, как показано в работе [Вакин, Пилипенко 2001], не изменился, основное количество ионной нагрузки (340 т/сут) формировалось за счет выщелачивания продуктов

подводного извержения, вынесенных лахаром в “Термальную котловину” в мае 1996 г. Уже через год после извержения, летом 1997 г. фиксируется резкий спад объемов выносимого растворенного вещества из озера, и с 2015 г. ежесуточный ионный сток на первом участке составляет 22–25 т, что в 2 раза превышает значения, отмеченные до 1996 г. Прирост на втором участке также значительно снизился, и по замерам 2015–2019 гг. составляет 150 т/сут. Вычитая из общего объема 110 т растворенного вещества, поступающего с термальными водами, остается избыток порядка 40 т/сут. Объем выносимого углерода (в виде  $\text{HCO}_3^-$ ) находится на уровне, наблюдаемом до извержения 1996 г. (50–55 т/сут), тогда как количество серы (в виде  $\text{SO}_4$ ), а также хлора, магния и натрия значительно увеличилось. Этот избыток, вероятнее всего, формируется за счет вымывания водорастворимых минералов из пеплов вулкана Карымского, постоянно скапливающихся в кальдере с 1996 г.

Общий вынос макро- и микроэлементов в Кроноцкий залив (устье р. Карымская). На основании данных измерения 2018 г. (створ 1 и створ 2 р. Карымская) и 2021 г. (устье р. Карымская и руч. Угловой), включая гидрохимическое опробование (см. табл. 2, 3) и гидрометрические работы, был рассчитан годовой сток растворенного вещества с водосборной площади р. Карымская. Ежегодно в реку из оз. Карымское поступает 11 килотонн растворенного вещества, а выносится в Кроноцкий залив ~93 килотонны.

Больше половины элементов (~54 килотонны) поступает в водоток с термальными водами в кальдере Карымская. Распределение по отдельным элементам не равнозначно. Часть ионного стока формируется на “гидротермальном участке” и остается на одном уровне до самого устья, другая приобретает из дополнительных источников в среднем и нижнем течении. На рис. 8 показано распределение элементов по группам (летучие, порообразующие, микроэлементы) на разных участках реки. Дополнительно показаны стоковые значения для Карымских источников и руч. Угловой.

Ежегодный объем основных анионогенных элементов (Cl, S и C), поступающих с р. Карымская в Кроноцкий залив Тихого океана, составляет 8.3, 7.2 и 6.0 килотонн в год, соответственно. Количество фтора и бора на два порядка ниже (65 и 72 т/год, соответственно). Количество выносимого хлора, в целом, полностью соответствует значениям, полученным для “гидротермального” участка, по опробованию на выходе с кальдеры Карымская, и близко к расчетным данным для источников “Термальной котловины”. Из этого следует, что в среднем и нижнем течении реки нет дополнительных источников поступления этого элемента, а основным его поставщиком в речную сеть являются термальные воды, разгружающиеся в кальдере Карымская. Объем серы и углерода в устье выше, чем на втором створе, что предполагает дополнительный источник их поступления в реку.

Индивидуальные потоки основных порообразующих элементов (Fe, Al, Na, Mg, Ca, K, Si) находятся в диапазоне от 1 кг/год (K) до 7 кг/год (Na). Сравнения с данными по среднему створу и по выносу Карымскими источниками показывают ярко выраженный прирост кальция, кремния и алюминия. Единственный крупный приток реки – руч. Угловой имеет минимальную минеральную нагрузку и при достаточно высоком расходе (1.5 м<sup>3</sup>/с) добавляет в основной водоток небольшой объем растворенных элементов. В случае железа наблюдается снижение выносимых объемов от истока к устью. Это связано, в первую очередь, с осаждением гидроокислов железа вдоль русла на протяженном участке.

Ежегодно из оз. Карымское в исток реки поступает ~60 т микроэлементов, около ~80 тонн приобретает в “Термальной котловине”. Итого за пределы кальдеры Карымская выносятся ~140 т. Рассчитанный вынос в Кроноцкий залив по данным опробования в устье составляет 123 т, что меньше уровня, определенного во втором створе. Однако при рассмотрении элементарного выноса можно увидеть значимые поступления вещества в среднем течении. Наиболее ярко это прослеживается на примере содержания в створе 2 и устье стронция (10 т/год и 16 т/год соответственно), ванадия (250 кг/год и 2 т/год), марганца (645 кг/год и 1.4 т/год).

Одним из возможных источников дополнительного поступления как макро, так и микроэлементов могут быть поверхностные/подземные воды, попадающие в реку в среднем течении. Даже оценочные расчеты гидрологического баланса указывают на приращение водного потока в среднем течении в объеме ~2.5–3 м<sup>3</sup>/с. Химический состав притоков реки в этой части неизвестен. Кроме того, сток одной из групп термальных источников (Нижние Нарзаны, по [Пилипенко, 1989]) в основной водоток осуществляется за пределами “Термальной котловины” ниже серии водопадов и не учитывается при измерениях, проводимых в створе 2. Возможно, ниже по течению есть еще выходы термальных вод.

Другим источником поступления элементов, в первую очередь серы и кальция, могут быть пеплы, насыщенные диоксидом серы и другими вулканическими газами, напрямую попадающие, а также смываемые в узкую долину реки дождями и временными водотоками, возникающими при таянии снега. Как показано нами выше (раздел 3.1), основное направление пепловых и газовых шлейфов вулкана Карымский ориентировано на восток, включая район долины р. Карымская. Минерализация водных вытяжек из пеплов вулкана может достигать 400 мг/л, среди анионов преобладает сульфат-ион, в катионном составе Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> [Маневич и др., 2012].

## ВЫВОДЫ

Карымский вулканический центр – уникальный объект, где можно в комплексе изучать влияние вулканической и гидротермальной

деятельности на окружающую среду, включая поверхностные и подземные воды.

Подводное извержение 2 января 1996 г. оказало значительное влияние на гидрохимию оз. Карымское и его сток, выразившееся в увеличении концентрации всех макрокомпонентов и в снижении рН. С 2015 г. наблюдается стабилизация химического состава реки в истоке, но концентрации анионов и катионов остаются более высокими по сравнению с наблюдениями, выполненными до начала активизации вулканической деятельности.

Основную минеральную нагрузку река приобретает в кальдере Карымская, где находится мощный очаг разгрузки термальных вод, в результате чего даже в устье она имеет достаточно высокую для поверхностных вод минерализацию (333 мг/л).

В верхнем течении реки (исток и территория кальдеры Карымская) наблюдаются значительные превышения предельно допустимых концентраций вредных веществ, определенных для вод рыбохозяйственного значения по ряду микроэлементов (Cu (17 ПДК), Zn (6 ПДК), As (4.7 ПДК), Mo (2.9 ПДК), V (2.7 ПДК), Fe (1.8 ПДК), Pb (1.2 ПДК)). К устью остается загрязнение по V, Cu и Pb. В отношении применения речных вод для питьевого/культурно-бытового назначения есть только превышения по содержанию мышьяка (4.7 ПДК) и лития (1.1 ПДК) в истоке реки.

Ежегодный объем основных анионогенных элементов (Cl, S и C), поступающих с р. Карымская в Кроноцкий залив Тихого океана, составляет 8.3, 7.2 и 6.0 килотонн в год, соответственно. Количество фтора и бора на два порядка ниже (65 и 72 т/год соответственно). Индивидуальные потоки основных порообразующих элементов (Fe, Al, Na, Mg, Ca, K, Si) находятся в диапазоне от 1 кт/год (K) до 7 кт/год (Na). Общий объем выносимых в залив микроэлементов составляет более 120 т/год. Максимальные потоки отмечены для Sr (16 т/год), Li (6.8 т/год), Ba (1.3 т/год), Rb (1.2 т/год), V (2.1 т/год), As (1.8 т/год), Pb (1.8 т/год) и Mn (1.4 т/год).

Количество выносимого хлора, в целом, полностью соответствует значениям, полученным для “гидротермального” участка, что указывает на отсутствие дополнительного поступления

этого элемента в среднем и нижнем течении реки, тогда как в отношении серы, углерода, кальция, кремния, алюминия, стронция, свинца, ванадия, марганца и меди существуют дополнительные источники.

Одним из возможных источников дополнительного поступления как макро, так и микроэлементов могут быть поверхностные/подземные воды, включая термальные, попадающие в реку в среднем течении. Приращение водного потока в среднем течении составляет  $\sim 2.5\text{--}3 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Другим источником поступления элементов, в первую очередь серы и кальция, могут быть пеплы, насыщенные диоксидом серы и другими вулканическими газами, напрямую попадающие, а также смываемые в узкую долину реки дождями и временными водотоками, возникающими при таянии снега. Основное направление пепловых и газовых шлейфов вулкана Карымский, ориентированное на восток, полностью перекрывает водосборную площадь реки в среднем и нижнем течении.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке межведомственной программы “Экологическая безопасность Камчатки: изучение и мониторинг опасных природных явлений и антропогенных воздействий”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Андреев В.И., Карпов Г.А., Магуськин М.А., Мирошников В.М.* О влиянии извержений в кальдере Академии Наук и вулкана Карымский 1996–2000 гг. на окружающую среду (рельеф, водоемы, растительность) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2003. № 1. С. 60–73.

*Андреев В.И., Николаева А.Г.* Геоэкологические последствия извержений вулкана Карымский и кратера Токарева (Восточная Камчатка) по данным наблюдений за 1996–2008 гг. // Вулканология и сейсмология. 2012. № 6. С. 3–17.

- Вакин Е.А., Пилипенко Г.Ф.* Гидротермы Карымского озера после подводного извержения 1996 г. // Вулканология и сейсмология. 1998. № 4. С. 3–27.
- Вакин Е.А., Пилипенко Г.Ф.* Катастрофическая деформация и последующая эволюция высокотемпературной гидротермальной системы, как результат фреато-магматического извержения в Карымском кальдерном озере // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. Петропавловск-Камчатский: ИВГиГ ДВО РАН, 2001. С. 274–299.
- Вергасова Л.П., Карпов Г.А., Лупкина Е.Г. и др.* Пост-эруптивная деятельность в кальдере Академии Наук (Камчатка): минеральные новообразования, содержание радона в спонтанных газах и биотические изменения // Вулканология и сейсмология. 1998. № 2. С. 49–65.
- Вулканический центр: строение, динамика, вещество (Карымская структура) / Отв. ред. Ю.П. Масуренков. М.: Наука, 1980. 300 с.
- Гирина О.А., Лупян Е.А., Сорокин А.А. и др.* Комплексный мониторинг эксплозивных извержений вулканов Камчатки / Отв. ред. О.А. Гирина. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2018. 192 с.
- Дирксен В.Г., Дирксен О.В.* Динамика растительности и экологические последствия извержений 1996 года в Карымском вулканическом центре, Камчатка // Вулканология и сейсмология. 2007. № 3. С. 26–38.
- Иванов Б.В., Брайцева О.А., Зубин М.И.* Вулкан Карымский // Действующие вулканы Камчатки. Т. 2. М.: Наука, 1991. С. 182–203.
- Калачева Е.Г., Мельников Д.В., Волошина Е.В., Карпов Г.А.* Геохимия вод кратерного озера вулкана Малый Семьячик // Вулканология и сейсмология. 2022. № 3. С. 28–42.
- Карпов Г.А.* Некоторые геохимические особенности подводного извержения в кальдере Академии Наук 2–3 января 1996 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2004. № 4. С. 81–89.
- Карпов Г.А., Лупкина Е.Г., Андреев В.И., Самкова Т.Ю.* Воздействие вулканизма на окружающую среду (на примере извержений в кальдере Академии Наук и вулкана Карымский) // Вестник ДВО РАН. 2007. № 2. С. 82–99.
- Карпов Г.А., Двигало В.Н.* Термопроявления кальдеры Академии Наук: результаты топосъемки, гидрохимия термальных источников после катастрофического подводного извержения 1996 г. // Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога 30–31 марта 2009 г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2009. С. 101–114.
- Карпов Г.А., Лупкина Е.Г., Николаева А.Г. и др.* Динамика изменения гидрогеохимических характеристик, теплового режима и биоценозов пресных и термальных вод бассейна озера Карымское после катастрофического подводного извержения 1996 г. в кальдере Академии Наук (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2008. № 4. С. 17–31.
- Маневич Т.М., Малик Н.А., Маневич Г.А., Овсянников А.А.* Пирокластика извержения вулкана Карымский в 2005–2011 гг. // Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога “Вулканизм и связанные с ним процессы”. Петропавловск-Камчатский, ИВиС ДВО РАН, 2012. С. 71–75.
- Муравьев Я.Д., Федотов С.А., Будников В.А. и др.* Вулканическая деятельность в Карымском центре в 1996 г.: вершинное извержение Карымского вулкана и фреатомагматическое извержение в кальдере Академии Наук // Вулканология и сейсмология. 1997. № 5. С. 38–70.
- Николаева А.Г., Карпов Г.А., Бычков А.Ю.* Гидрогеохимическая эволюция водной среды озера Карымского в период 1996–2015 гг. после подводного извержения (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2018. № 2. С. 40–60.
- Пилипенко Г.Ф.* Гидротермы Карымского вулканического центра на Камчатке // Вулканология и сейсмология. 1989. № 6. С. 85–101.
- Ушаков С.В., Фазлуллин С.М.* Морфометрические характеристики Карымского озера в связи с подводным извержением // Вулканология и сейсмология. 1997. № 5. С. 130–138.
- Фазлуллин С.М., Ушаков С.В., Шувалов Р.А.* Подводное извержение в кальдере Академии Наук (Камчатка) и его последствия: гидрологические, гидрохимические и гидробиологические исследования // Вулканология и сейсмология. 2000. № 4. С. 19–32.
- Федотов С.А.* Об извержениях в кальдере Академии Наук и Карымского вулкана на Камчатке в 1996 г., их изучении и механизме // Вулканология и сейсмология. 1997. № 5. С. 3–38.
- Федотов С.А., Муравьев Я.Д., Иванов В.В. и др.* Извержения в кальдере Академии Наук и Карымского вулкана в 1996–1997 гг. и их воздействие на окружающую среду // Глобальные изменения природной среды. Новосибирск: СО РАН, 1998. С. 127–145.
- Arellano S., Galle B., Melnikov D.* Gas flux measurements of episodic bimodal eruptive activity at Karymsky volcano (Kamchatka, Russia) // EGU General Assembly Conference Abstracts. 2012. P. 8325.
- Galle B., Johansson M., Rivera C. et al.* Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC) – A global network for volcanic gas monitoring: Network layout and instrument description // Journal of Geophysical Research. 2010. V. 115. D05304. <https://doi.org/10.1029/2009JD011823>

- Fioletov V.E., McLinden C.A., Griffin D. et al.* Version 2 of the global catalogue of large anthropogenic and volcanic SO<sub>2</sub> sources and emissions derived from satellite measurements // *Earth System Science Data*. 2023. V. 15. P. 75–93. <https://doi.org/10.5194/essd-15-75-2023>
- Lopez T., Fee D., Prata F., Dehn J.* Characterization and interpretation of volcanic activity at Karymsky Volcano, Kamchatka, Russia, using observations of infrasound, volcanic emissions, and thermal imagery // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2013. V. 14(12). P. 5106–5127.
- Taran Y., Inguaggiato S., Cardellini C., Karpov G.A.* Post-eruptive chemical evolution of a volcanic caldera lake: Karymsky Lake, Kamchatka // *Geophys. Res. Lett.* 2013. V. 40. P. 5142–5146.
- Taran Y., Kalacheva E., Inguaggiato S. et al.* Hydrothermal systems of the Karymsky Volcanic Centre, Kamchatka: Geochemistry, time evolution and solute fluxes // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2017. V. 346. P. 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.023>

## Formation of the Chemical Composition of Water of the Karymskaya River under the Influence of Hydrothermal and Volcanic Activity (Kamchatka Peninsula)

E. G. Kalacheva\*, D. V. Melnikov, A. A. Dolgaya, E. V. Voloshina

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS,  
bulvar Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia  
\*e-mail: keg@kscnet.ru*

In this paper, on the example of the Karymsky volcanic center, we assess the degree of influence of volcanic and hydrothermal activity on the chemical composition of river waters; we show the volumes of macro and microelements from the Karymskaya River to the Pacific Ocean. The quality of river waters was assessed according to the standards defined for waters of drinking / cultural and household use and of fishery significance. It is shown that the formation of the ion load of river water occurs mainly due to the inflow of thermal waters, as well as due to the water-soluble complexes of ashes of the Karymsky volcano eruptions, which enter the river catchment area. The annual volume of dissolved matter carried by the river into the Kronotsky Bay of the Pacific Ocean is more than 90 kilotons.

**Keywords:** Kamchatka, river, quantification, trace elements, chemical composition, caldera