

УДК 549.01, 551.217.24

ПЕПЕЛ ВУЛКАНА ШИВЕЛУЧ (КАМЧАТКА, РОССИЯ), ИЗВЕРЖЕННЫЙ В АПРЕЛЕ 2023 Г., КАК ИСТОЧНИК ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

© 2024 г. А. В. Сергеева*, О. А. Гирина**, М. А. Назарова, Е. В. Карташева,
Л. А. Позолотина, А. А. Кузьмина, Е. Ю. Плутахина

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бульвар Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия*

**e-mail: anastavalers@gmail.com*

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

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 01.02.2024 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

В работе рассмотрено распространение пепла в ходе пароксизмального извержения вулкана Шивелуч, продолжавшегося 10–13 апреля 2023 г., и его влияние на водные ресурсы территорий, охваченных пеплопадом. Дана характеристика мощности отложений пепла в различных населенных пунктах и их гранулометрического состава. Показано, что в распространении пепловых облаков главную роль играет динамика извержения вулкана, однако циркуляция атмосферы фактически определяет пространственное распределение мощности отложений. Определены водорастворимые соли, содержащиеся в пеплах, и динамика их вымывания в естественных условиях. В составе водорастворимой части свежих пеплов доминируют сульфаты кальция и магния, хлорид натрия, при подчиненном количестве хлоридов и фторидов алюминия, калия и аммония. В первую очередь из пеплов вымываются хорошо растворимые хлориды, затем сульфаты. С течением времени общее содержание растворимых солей снижается, меняется их качественный состав: начинают доминировать гидрокарбонаты кальция, магния и натрия. Спустя несколько месяцев после извержения, влияние пеплопада на водные ресурсы поселков, включая открытые источники на дневной поверхности, нивелировалось.

Ключевые слова: вулкан Шивелуч, извержение, вулканический пепел, растворимые соли

DOI: 10.31857/S0203030624040012, **EDN:** IYEROY

ВВЕДЕНИЕ

Вулканический пепел является непременным продуктом извержений, вместе с ним на дневную поверхность поступают растворимые соли и микроэлементы в подвижной водорастворимой форме, в дальнейшем, при промывании отложений метеорными водами, растворимые компоненты тефры поступают в атмосферу и водотоки [Башарина, 1974]. Влияние вулканического пепла на качество питьевых и хозяйственно-бытовых вод рассмотрено в работах [Wilson et al., 2010, 2012; и др.]. В основном в исследованиях указывается на увеличение мутности водоемов, отмечается понижение pH вод вследствие растворения

кислых продуктов извержений и повышение содержания в водах сульфатов и хлоридов кальция, натрия и магния, а также фторидов. Изучение влияния извержения вулкана Корякский в 2008–2009 гг. на водоемы [Мелекесцев и др., 2011] также показало, что водорастворимые компоненты тефры привели к понижению pH до ~ 4–5, повышению содержания сульфатов и хлоридов кальция, магния и натрия, а также солей алюминия.

Отмечено, что пепел вулкана Этна привносит в окружающую среду водорастворимые формы никеля, кадмия и мышьяка, что в пиковые моменты извержения/пеплопада может приводить к превышению допустимых

концентраций этих элементов в питьевых водах [Barone et al., 2021]. Водорастворимые соединения алюминия, фтора и серы, поступившие в водозаборы Новой Зеландии из пепла вулкана Тонгариро в 2012 г., вызвали недомогания жителей и нанесли ущерб сельскому хозяйству [Cronin et al., 2014]. Пепел вулкана Ньямурагира, расположенного в Конго, в 2010 г. послужил источником водорастворимых сульфатов, хлоридов и фторидов натрия, кальция, аммония, а также солей алюминия, марганца, кадмия, свинца, и вызвал подкисление питьевых вод [Суосо et al., 2013]. Авторами отмечается, что качество питьевых вод в результате воздействия пепла существенно отклонилось от принятых стандартов. Пепел вулкана Гекла в Исландии в 1991 и 2000 гг. привел к повышению концентрации фторидов и алюминия в контактировавших с ним метеорных водах, одновременно в водотоки поступили хлор, железо, марганец, мышьяк, кадмий, свинец, цинк, и воды временно стали непригодны для потребления человеком. Интересной особенностью миграции токсичных элементов, которую отмечают авторы исследования, является сорбция ряда вредных примесей на осаждающихся гидроокислах алюминия и железа (III), то есть происходит своеобразное самоочищение вод, загрязненных растворимыми солями вулканического пепла [Flaathen, Gislason, 2007]. Об увеличении мутности, закислении природных вод после выпадения вулканического пепла сообщается в работе [Stewart et al., 2006], в которой предпринята попытка моделирования динамики загрязнения питьевых вод растворимыми солями пепловых отложений.

Комплексный подход, связывающий тип породы и анионный состав водорастворимых солей тефры, показан в работе [Witham et al., 2005]. Отмечается, что для пород андезитового состава наблюдается более высокое относительное содержание сульфатов, а для дацитовых продуктов извержений возрастает относительное содержание хлоридов и фторидов. Также отмечена роль гранулометрического состава тефры в поступлении водорастворимых солей в водотоки. Естественно, что чем меньше размер частиц пепла, тем выше удельная площадь поверхности, на которой

сорбированы водорастворимые соли. В этой связи особый риск для экосистем представляет тонкодисперсный пепел как носитель более высоких концентраций солей.

Эксплозивные извержения вулканов являются естественным природным риском Камчатки. В работе исследована тефра мощного извержения вулкана Шивелуч, произошедшего в апреле 2023 г., и ее водорастворимая часть для определения потенциального влияния на водозабор и качество воды для питья и хозяйственных нужд. Извержение Шивелуча затронуло ряд населенных пунктов, наиболее сильно пострадали пос. Ключи с населением более 4400 чел., пос. Майское с населением более 100 чел., пос. Козыревск с населением более 1100 чел. Эти поселки были покрыты сплошным слоем пепла мощностью до 8 см, всего в зоне мощного пеплопада оказалось более 5600 человек. Выпадение пепла привело к гибели некоторых птиц [Лобков, 2023].

ИЗВЕРЖЕНИЕ ВУЛКАНА ШИВЕЛУЧ 10–13 АПРЕЛЯ 2023 Г.

Шивелуч – наиболее активный вулкан Камчатки, расположенный в северной части Центральной Камчатской депрессии, в 50 км от п. Ключи и в 450 км от г. Петропавловск-Камчатский. Это одно из крупнейших вулканических сооружений Камчатки: поперечник основания вулкана достигает 45–50 км, площадь – не менее 1300 км² [Melekestsev et al., 1991]. Современная постройка включает три главных элемента: Старый Шивелуч (3283 м), древнюю кальдеру и Молодой Шивелуч (2800 м). В кратере Молодого Шивелуча с августа 1980 г. растет лавовый купол, активность которого представлена экструзивными, эффузивными и эксплозивными (вулканического типа) извержениями [Melekestsev et al., 1991; Ozerov et al., 2020]. Наиболее мощные эксплозивные извержения вулкана, связанные с ростом лавового купола, наблюдались в 2001, 2004, 2005 и 2010 гг. [Гирина и др., 2006, 2007; Овсянников, Маневич, 2010; Федотов и др., 2004].

В начале 2022 г. вулкан Шивелуч был относительно спокоен, но с 10 июня интенсивность роста лавового купола начала повышаться: количество раскаленных лавин, обрушивающихся на склоны купола, увеличилось.

С 21 октября и вплоть до начала пароксизмального извержения 10 апреля 2023 г. наблюдалось постоянное поступление на дневную поверхность земли ювенильного вещества [Гирина и др., 2023].

Пароксизмальное эксплозивное извержение вулкана Шивелуч, непрерывно продолжавшееся более трех суток, началось в 13:10 UTC 10 апреля 2023 г. [Гирина и др., 2023]. Мощный циклон, во власти которого находился весь п-ов Камчатка, вытягивал пепловое облако на запад, поворачивал его на юг, растягивал на север и направлял на восток от вулкана.

В мае 2023 г. после окончания извержения в семи населенных пунктах северной части п-ова Камчатка на расстояниях от 50 до 220 км от вулкана были опробованы слои пепла, мощность которых варьировалась от 0.1 до 8 см. Количество пепла, собранного с 1 м², изменялось от 8.92 до 16.62 г в наиболее удаленных от вулкана поселках (Атласово, Эссо, Анавгай и Долиновка), до 48.4–58.4 кг в поселках Ключи, Майское и Козыревск.

В работе [Гирина и др., 2023] показана динамика развития эруптивного облака этого извержения с помощью анимационной картины, выполненной по серии снимков спутника Himawari-9 в информационной системе “Дистанционный мониторинг активности вулканов Камчатки и Курил” (VolSatView) с 08:00 UTC 10 апреля до 07:00 UTC 14 апреля [http://d33.infospace.ru/jr_d33/materials/2023v20n2/283-291/1683110898.webm]. На анимации хорошо видно, что первичное эруптивное облако сопровождалось большим объемом аэрозолей, высвободившихся при разрушении эксплозиями лавового купола, подвергавшегося процессам метасоматоза в течение нескольких десятков лет. Например, по состоянию на 01:42 UTC 11 апреля, общее содержание диоксида серы (SO₂) в нем составляло 214.46 тыс. т, а его концентрация достигала 471.9 единиц Добсона, что эквивалентно 210.6 ммоль/м² [Гирина и др., 2023].

Ниже приведено детальное описание динамики перемещения аэрозольных и эруптивных облаков над населенными пунктами.

— Аэрозольное облако с резургентным пеплом находилось над поселком Анавгай с 19:50 UTC

10 апреля по 04:40 UTC 11 апреля (около 8 ч); затем с 14:10 по 16:10 UTC 11 апреля (около 2 ч) там выпадал ювенильный пепел.

— Аэрозольное облако с резургентным пеплом находилось над поселком Эссо с 19:50 UTC 10 апреля по 05:00 UTC 11 апреля (около 9 ч); затем с 14:50 по 16:40 UTC 11 апреля (около 1.5 ч) там выпадал ювенильный пепел.

— В поселке Ключи ювенильный пепел начал выпадать с 18:20 UTC 10 апреля, пеплопад непрерывно продолжался до 04:10 UTC 11 апреля; после перерыва, в связи с разворотом эруптивной тучи, пеплопад возобновился и продолжался примерно с 09:00 до 19:30 UTC 11 апреля, затем с 23:00 UTC 11 апреля до 03:10 UTC 12 апреля, т.е. общая продолжительность пеплопадов составляла около 23 ч.

— В поселке Майское выпадение ювенильного пепла продолжалось с 19:10 по 22:40 UTC 10 апреля (около 3.5 ч), затем поселок попал в зону аэрозольного облака с резургентным пеплом; с 12:00 по 16:00 UTC 11 апреля (около 4 ч) в поселке снова выпадал ювенильный пепел; т.е. общая продолжительность пеплопадов составляла около 7.5 ч.

— В поселке Козыревск выпадение ювенильного пепла продолжалось с 20:20 UTC 10 апреля до 06:00 UTC 11 апреля (около 20 ч 20 мин); затем с 10:20 UTC до 16:20 UTC 11 апреля (около 6 ч); т.е. общая продолжительность пеплопадов составляла около 26.3 ч.

— Над поселком Атласово эруптивное облако с ювенильным пеплом, сместившееся от поселков Ключи, Майское и Козыревск, находилось с 21:20 UTC 10 апреля по 07:10 UTC 11 апреля (около 10 ч), затем с 15:20 до 17:40 UTC 11 апреля (около 2 ч 20 мин); т.е. общая продолжительность нахождения над поселком пеплового облака составляла около 12.3 ч.

— Над поселком Долиновка аэрозольное облако с резургентным пеплом, переместившееся от поселков Анавгай и Эссо, находилось с 23:00 UTC 10 апреля до 07:10 UTC 11 апреля (около 8 ч); затем с 16:50 до 19:20 UTC 11 апреля (около 2.5 ч) там выпадал ювенильный пепел.

Такое распространение аэрозольных и эруптивных облаков в первую очередь связано с мощностью пароксизмального извержения вулкана Шивелуч, во вторую — с высокой

циклонической активностью в этом районе Камчатки 10–14 апреля 2023 г. Во время извержения вулкана эксплозии не были вертикальными, угол их наклона постоянно менялся [Гирина и др., 2023], как изменялся и объем извергаемого эксплозиями вещества. Принимая во внимание вышесказанное, большую интенсивность пеплопада в п. Козыревск (58.4 кг/м^2) по сравнению с пос. Ключи (48.4 кг/м^2) можно объяснить продолжительностью пеплопадов в них: около 26.3 и 23 ч соответственно. Преобладающее содержание тонких фракций в их тefре согласуется с динамикой развития извержения — в этих поселках выпадал преимущественно ювенильный пепел, который поступал на дневную поверхность уже после разрушения лавового купола вулкана.

В наиболее удаленных от Шивелуча поселках пепла выпало немного, но по гранулометрическому составу он был грубее, чем, например, в пос. Ключи, и в составе таких пеплов наблюдались частицы породы, подвергшейся процессам метасоматоза во время роста лавового купола. Вероятно, что в этих поселках частично отложился пепел, образовавшийся при первых эксплозиях вулкана, разрушивших лавовый купол.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕПЛА И ВОДНЫХ ОБРАЗЦОВ

Образцы пепла были отобраны в ходе полевых работ в пос. Ключи в период 10–20 апреля и в августе 2023 г. Образцы были высушены при температуре 105°C для удаления свободной влаги. Элементный состав пепла был исследован на последовательном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4-PIONEER (Bruker). Оценка содержания микроэлементов выполнена полуколичественно с помощью программы MultiRes, идущей в комплекте с программным обеспечением рентгенофлуоресцентного спектрометра S4-PIONEER. Рентгенофлуоресцентные исследования выполнены в Аналитическом Центре Института вулканологии и сейсмологии (ИВиС) ДВО РАН.

Минеральный состав пепла был определен методом рентгеновской дифрактометрии на приборе XRD MAXima 7000 (Shimadzu), в диапазоне $6\text{--}70^\circ 2\theta$, с шагом $0.1^\circ 2\theta$, скорость сканирования 4 град/мин , что эквивалентно

выдержке в точке 1.5 с . Уточнение параметров элементарных ячеек было выполнено методом Ритвельда в программе PowderCell 2.4. Рентгенодифракционное исследование выполнено в Аналитическом Центре ИВиС ДВО РАН.

Водная вытяжка получена при взмучивании 100.0 г пепла в 1.0 л дистиллированной воды, после отстаивания в течение длительного (до нескольких суток) времени вытяжку фильтровали и получали прозрачный раствор, который анализировали методами пламенной фотометрии, спектрофотометрии, титриметрии, потенциометрии. При выпаривании водной вытяжки при температуре 105°C получены сухие солевые остатки, которые анализировали методом рентгеновской дифрактометрии для определения фазового состава. Методика получения водных вытяжек из пеплов была опробована для образцов, полученных в ходе некоторых извержений вулкана Ключевской за период 1932–2017 гг. [Кирюхин и др., 2023].

Пробы воды из пос. Ключи были отобраны в июне–августе 2023 г. из сети центрального водоснабжения, из водозабора поселка, из разгрузок холодных источников в русле р. Камчатка, из источников в окрестности поселка, и проанализированы так же, как и водные вытяжки.

Микроморфология и химический состав пепла изучен методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе VEGA3 LMN (Tescan). Частицы пепла размерностью $>0.5 \text{ мкм}$ были выложены рядами на двусторонний углеродный скотч и напылены углеродом. Точечный полуколичественный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ на сколах проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ . Микроаналитические исследования выполнены в Аналитическом Центре ИВиС ДВО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОБ ВОДЫ И ПЕПЛА

В табл. 1 показаны содержания макро- и микрокомпонентов в пепле дацитового состава, отобранном с небольшой разницей во времени в апреле 2023 г. Обращает на себя внимание повышенное содержание бария и стронция в пепле, что является косвенным подтверждением высокой степени трансформации пород в ходе газо-гидротермальной

Таблица 1. Макро- и микрокомпонентный состав пепла вулкана Шивелуч, изверженного в апреле 2023 г.

Макроком- понент	Среднее, минимальное и максимальное содержание (10 образцов)	Микро- элемент	Среднее, минимальное и максимальное содержание (10 образцов)	Предел обнаружения
	Массовая доля, %		ppm	
SiO ₂	<u>64.69</u> 63.68–65.85	Sc	<u>12</u> 7–17	1.5
TiO ₂	<u>0.52</u> 0.50–0.56	V	<u>98</u> 88–116	1.6
Al ₂ O ₃	<u>15.35</u> 14.87–15.83	Cr	<u>87</u> 71–113	2.8
Fe ₂ O ₃	<u>2.4</u> 2.18–2.76	Ni	<u>30</u> 25–36	1.6
FeO	<u>1.50</u> 1.20–1.64	Cu	<u>37</u> 22–49	2.1
MnO	<u>0.09</u> 0.09–0.10	Zn	<u>113</u> 97–145	1.6
CaO	<u>5.04</u> 4.68–5.42	Rb	<u>19</u> 4–26	0.8
MgO	<u>2.86</u> 2.63–3.32	Sr	<u>374</u> 145–495	0.8
Na ₂ O	<u>4.22</u> 3.68–4.50	Y	<u>11</u> 4–15	0.9
K ₂ O	<u>1.48</u> 1.25–1.56	Zr	<u>87</u> 33–116	1.4
P ₂ O ₅	<u>0.16</u> 0.13–0.18	Nb	<u>5</u> 2–7	0.9
Ппп	<u>0.95</u> 0.52–2.13	Ba	<u>426</u> 370–481	4.9
Сумма	<u>97.62</u> 92.95–99.98	La	<u>12</u> 9–16	4.5
S	<u>0.13</u> 0.02–0.47	Ce	<u>41</u> 36–45	4.6
Cl	<u>0.09</u> 0.02–0.24	Pb	<u>16</u> 7–29	1.4

Примечание. Анализы выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре “S4 PIONEER” в Аналитическом Центре ИВиС ДВО РАН. Аналитики: Е.В. Карташева, А.А. Кузьмина, Н.И. Чеброва, В.М. Рагулина. Пробы пепла отбирали: И.А. Нуждаев, Д.В. Мельников, В.И. Фролов, Р.И. Черкашин, Р.А. Кузнецов, Ю.В. Демянчук в окрестностях поселков Ключи, Майское, Эссо, Козыревск, Анавгай, Атласово, Долиновка; Ппп – потери при прокаливании.

активности, которая сопровождала рост лавового купола перед извержением. Также можно отметить высокое содержание рубидия, циркония, хрома, церия, то есть довольно широкого спектра элементов, которые мигрируют в различных условиях. Их концентрирование в пепле свидетельствует о довольно сложной совокупности химических процессов, которые происходили при росте лавового купола на этапе подготовки к извержению.

На рис. 1 показаны составы пеплов на классификационной диаграмме изверженных пород. Для информативности на диаграмму нанесены также составы пеплов и продуктов более ранних

извержений Шивелуча из работ [Жаринов, Демянчук, 2013; Симакин и др., 2019; Гирина и др., 2007; Горбач, 2013]. По составу пеплы апреля 2023 г. относятся преимущественно к дацитам, на границе с андезитами, что является типичным для тефры вулкана Шивелуч. Можно отметить некоторое смещение состава свежего пепла в сторону кислых пород по сравнению с массивом данных предыдущих лет (см. рис. 1а), то есть поселки Ключи, Козыревск и Майское, где был мощный пеплопад, покрыты тефрой дацитового состава ювенильного происхождения. Населенные пункты Анавгай, Эссо и Долиновка покрыты в основном

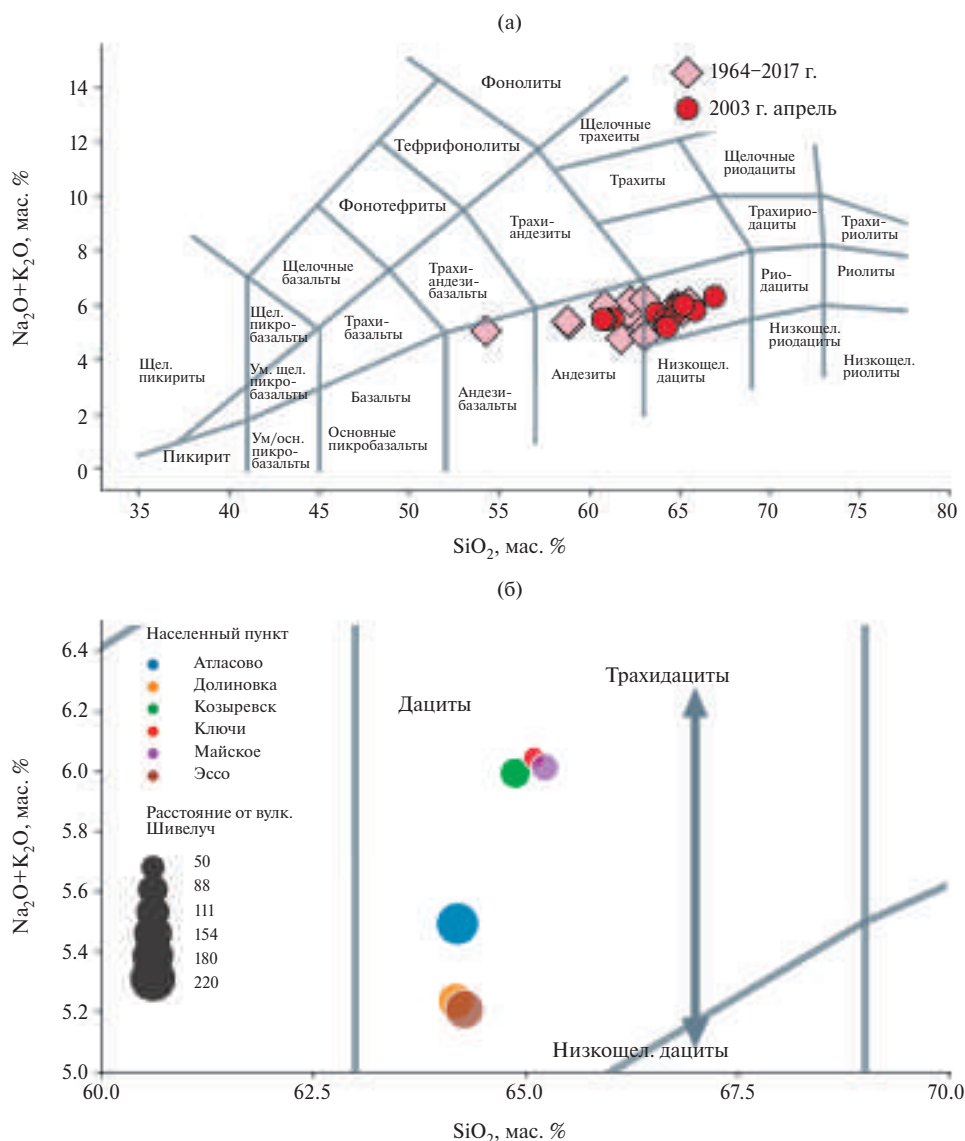


Рис. 1. Составы пеплов вулкана Шивелуч, изверженных в апреле 2023 г. и в период 1964–2017 гг. по данным из работ [Жаринов, Демянчук, 2013; Симакин и др., 2019; Гирина и др., 2007; Горбач и др., 2013] (а); состав тефры на разных расстояниях от вулкана Шивелуч (б).

резургентным пеплом, образовавшимся в результате эксплозивного разрушения лавового купола, их состав немного сдвинут в сторону низкощелочных дацитов (см. рис. 1б).

Дифрактометрия пепла показала, что его основными минеральными фазами являются анортоклаз, плагиоклаз и роговая обманка (рис. 2). Уточнение параметров элементарной ячейки трех основных породообразующих минералов позволило определить, что анортоклаз близок к чистому альбиту и имеет состав $\text{Na}_{0.8-1}\text{K}_{0.2-0}\text{AlSi}_3\text{O}_8$, плагиоклаз близок к составу анортит-битовнит, а амфибол по параметрам

элементарной ячейки близок к магнезиальной роговой обманке. В принципе, элементный и минеральный состав пепла Шивелуча сходен с составом продуктов его других извержений [Жаринов, Демянчук, 2013; Симакин и др., 2019; Гирина и др., 2007; Горбач и др., 2013].

Рассмотрим отдельно частицы пепла из пос. Аनावгай. Они переработанные, с корродированными поверхностями, часто сильно “запылены” частицами вулканического стекла (рис. 3а), встречаются частицы “окатанного” облика (см. рис. 3б). Согласно минеральному составу частиц пепла, исследованному на СЭМ, они состоят преимущественно из кальциевых амфиболов (актинолит и роговая обманка), в меньшем количестве из кальциевых пироксенов (авгит). Из полевых шпатов преобладают плагиоклазовые твердые растворы, близкие по составу к анортиту, в меньшей степени к альбиту, в единичных анализах определяется андезин. Кроме этого, в частицах пепла диагностировано вулканическое стекло. В подчиненных количествах встречены микроразрывы гематита, титаносодержащего магнетита и, вероятнее всего, титанита. К самым редким находкам отнесены железистые глобулы [Сандимирова и др., 2003] (см. рис. 3в) и циркон. Кристаллы не оплавленные, не деформированные, не скрученные и, вероятнее всего, они принадлежали разрушенному лавовому куполу вулкана и подвергались воздействию высоких температур и агрессивных флюидов. Общий облик частиц свидетельствует о преобразовании минералов пород разрушенного купола в ходе фумарольной деятельности во время подготовки к извержению.

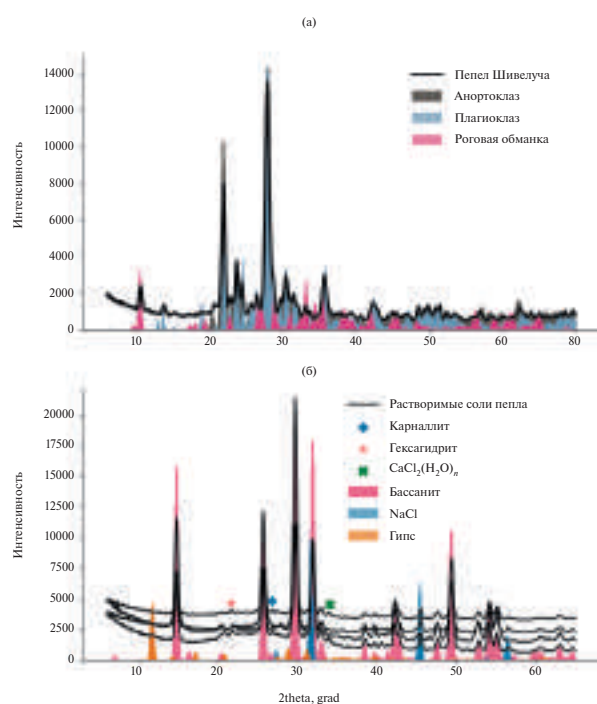


Рис. 2. Минералы (а) и растворимые соли в виде сухого солевого остатка (б) на дифрактограммах пепла.

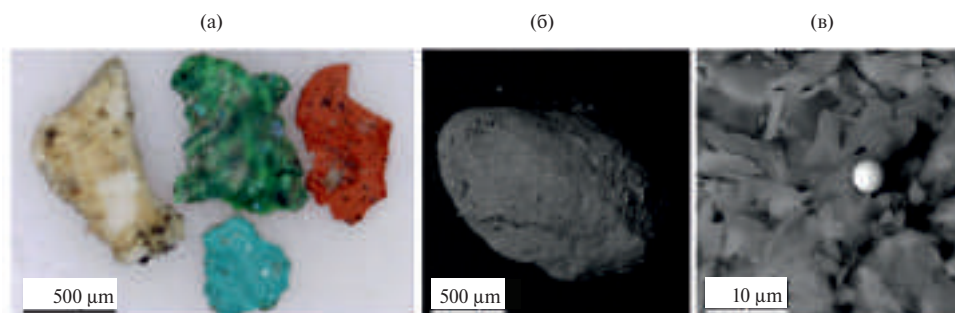


Рис. 3. Частицы пепла из пос. Аनावгай: морфология частиц пепла (а); “окатанная” частица пепла, сложенная калиевыми полевыми шпатами, амфиболами и анортоклазом с вкраплениями титаносодержащего магнетита, фото в обратно рассеянных электронах (б); шарик гематита на амфиболовой частице пепла, фото в обратно рассеянных электронах (в).

Для анализа растворимых солей пепла был получен сухой солевой остаток водной вытяжки из пепла, который оказался состоящим в основном из сульфата кальция – бассанита $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и галита NaCl (см. рис. 2). В качестве примеси фигурирует гипс, который является продуктом гидратации бассанита. В солевой смеси присутствуют карналлит $\text{KMgCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, гексагидрит $\text{Mg}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$, гидраты хлорида кальция типа $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Встречаются небольшие количества хлорида магния, глауберита, вантгоффита. Доминирование сульфата кальция и хлорида натрия является следствием взаимодействия пород растущего купола и кислых вулканических флюидов. Хлороводород, являющийся неперменным компонентом состава вулканических газов [Башарина, 1953а, 1953б], при воздействии на минералы вмещающих пород приводит к их разрушению, при этом натрий, кальций, магний, алюминий, железо и др. элементы переходят в подвижные формы. Точно так же сера, входящая в состав вулканических газов в виде различных соединений, при контакте с кислородом воздуха и водой окисляется с конечным превращением в серную кислоту. В свою очередь, серная кислота вызывает коррозию минералов, слагающих вмещающие породы, с выносом элементов.

В табл. 2 показан ионный и микроэлементный состав водной вытяжки из пепла, то есть те элементы, которые могут поступать в водоемы, речную сеть и в прилегающую акваторию. Формула Курлова водных вытяжек из пепла

$$M \ 0.96 \frac{\text{SO}_4 \ 76 \ \text{Cl} \ 24}{\text{Ca} \ 72 \ \text{Mg} \ 16 \ \text{Na} \ 8} \text{pH} \ 4.09.$$

Воды, промывающие пепел, обогащены сульфатом кальция, хлоридами магния и натрия, слабокислые, хлоридно-сульфатные магний-кальциевые. Среди микроэлементов отмечены высокие содержания стронция и бария, марганца, кадмия, мышьяка, цинка, меди и ряда других элементов. Состав водной вытяжки из пепла хорошо коррелирует с составом сухого солевого остатка. Заметные количества солей железа и алюминия перешли в растворимые соли вследствие проработки растущего купола вулкана парогазовыми струями с кислым составом. Постройка

Таблица 2. Макро- и микрокомпонентный состав водной вытяжки из свежесвыпавшего в апреле 2023 г. пепла вулкана Шивелуч, с пересчетом на растворимую часть, отнесенную к массе пепла

pH			4.09		
Макрокомпонент			Микрокомпонент		
	мг/л, вытяжка	г/кг, пепла		мг/л, вытяжка	мг/кг, пепла
Cl^-	95.71	0.96	Cu	0.0119	0.119
SO_4^{2-}	415.6	4.16	Zn	0.090	0.90
PO_4^{3-}	1.09	0.01	Pb	< 0.005	
F^-	1.32	0.01	Ni	0.0374	0.374
Сумма анионов	513.7	5.1	Co	0.0120	0.120
Li^+	< 0.1		Mn	0.9203	9.203
Na^+	21.33	0.02	As	0.0265	0.265
K^+	5.52	0.06	V	0.0027	0.027
Ca^{2+}	160.00	1.60	Cd	0.0384	0.384
Mg^{2+}	21.85	0.22	Cr	0.0015	0.015
Fe^{3+}	0.20	0.002	Sr	0.4989	4.989
Al^{3+}	1.62	0.02	Hg	< 0.0001	
NH_4^+	0.52	0.005	I	< 0.1	
Сумма катионов	211.0	2.11	Br	0.130	1.30
H_3BO_3	2.00	0.002	Se	< 0.005	
$\text{SiO}_{2\text{p}}$	232.00	0.232	Ba	0.2290	2.290
Минерализация водных проб	958.8	9.60	Ag	0.0012	0.012

Примечание. Водная вытяжка из пепла получена М.А. Назаровой; анализ выполнили: А.А. Кузьмина, Е.В. Карташева, Е.А. Якимова, С.М. Иванова, Л.А. Позолотина, О.В. Белоус, С.Д. Курдюков, Н.И. Чеброва, В.М. Рагулина; $\text{SiO}_{2\text{p}}$ – концентрация растворенной кремнекислоты в пересчете на SiO_2 ; Минерализация – суммарное содержание компонентов в растворе.

лавового купола Шивелуча сродни гигантскому химическому реактору, в котором происходил масштабный процесс по воздействию раскаленных кислых флюидных потоков на минералы пород. Наличие высоких содержаний сульфатов свидетельствует о проникновении поверхностных вод в недра постройки купола, где они окисляли серосодержащие соединения вулканических газов растворенным кислородом.

Таблица 3. Солевой состав растворимой части пеплов вулкана Шивелуч, изверженных в апреле 2023 г.

Солевой состав растворимой части пеплов, г/кг							
CaSO ₄	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	KCl	AlCl ₃	NH ₄ Cl	FeCl ₃
5.43	0.54	0.54	0.40	0.11	0.08	0.02	0.01

Примечание. Расчет солевого состава выполнила А.В. Сергеева по данным макрокомпонентного состава водных вытяжек.

Солевой состав сухого растворимого остатка показан в табл. 3, где содержание растворимых солей отнесено к килограмму пепла. Содержание солей рассчитано из данных по ионному составу водных вытяжек из пеплов, уточнено по данным рентгеновской дифрактометрии. Это сделано для того, чтобы определить поступление конкретных веществ в акваторию. В солевом составе доминируют сульфаты кальция и магния, хлориды магния и натрия. Есть небольшие количества сульфатов аммония и железа (III), а также хлорида алюминия, поэтому в ходе фумарольной деятельности можно ожидать формирования железоаммонийных сульфатов и минералов на основе сульфатов кальция и магния, а также хлоридов. Последние из них недолговечны и, подобно солям аммония, сравнительно быстро будут унесены метеорными водами. Малорастворимые двойные соли, типа сабейита NH₄Fe(SO₄)₂, минералы группы ярозита и алунита, а также сульфаты кальция с различным количеством кристаллизационной воды, гидросульфаты, галит, были найдены на поверхности бескорневых сольфатар на прогретых участках свежих пирокластических потоков. Любопытно, как макроминеральный состав сольфатар контролируется растворимыми солями пепла.

Составы вод из сети централизованного водоснабжения, из реки Камчатка, а также состав водных вытяжек из пеплов, пролежавших под открытым небом до августа 2023 г., и подвергшихся естественному воздействию метеорных вод, приведены в табл. 4. Воды становятся близнеитральными, в анионном составе преобладает гидрокарбонат, а хлорид-ион, который маркирует глубинные компоненты [Kiryukhin et al., 2023], практически исчезает, содержание фторида снижается. В катионном составе возрастает доля натрия и калия, а относительное содержание кальция снижается. Общая минерализация

водных вытяжек из пепла, пролежавшего под открытым небом, снижается в 8–14 раз по сравнению с вытяжкой из свежего пепла, то есть за несколько месяцев пепел вулкана Шивелуч потерял порядка 90% растворимых солей.

Составы вод из природных источников, центрального водоснабжения и водозабора пос. Ключи показаны в табл. 5. Воды пресные, с близнеитральным рН, гидрокарбонатные, с преобладанием натрия в катионном составе. Содержание хлорид-ионов, которые являются трассерами глубинных процессов, снижается до предела обнаружения, содержание фторидов также падает, появляются биогенные компоненты – нитраты и фосфаты. Видимо, влияние растворимых солей пепла на воды пос. Ключи оказалось быстропроходящим. Показаны диаграммы относительного состава по катионам и анионам водных вытяжек из пепла и природных источников (рис. 4). Хорошо прослеживается эволюция состава водных вытяжек в сторону пресных вод: в катионном составе снижается относительное содержание кальция, в анионном составе происходит замена сульфата на гидрокарбонат. В самых свежих вытяжках доминировал сульфат кальция и хлорид натрия, по мере промывания пепла начинают доминировать гидрокарбонаты натрия и калия, и состав приближается к составу водозабора п. Ключи и разгрузок подземных вод в русле р. Камчатка.

ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный и гранулометрический состав пепла

Дацитовый состав тефры (см. рис. 1а) является характерным для вулкана Шивелуч, но отметим, что более ранние составы продуктов извержений нередко были андезитовыми [Кириянов, 1983; Симакин и др., 2019], то есть продукты извержений последних лет более кислые. Возможно, повышение

Таблица 4. Макрокомпонентный состав водных вытяжек из пепла вулкана Шивелуч, пролежавшего несколько месяцев в естественных условиях под открытым небом, с пересчетом на массу пепла

	Пос. Ключи, 22.08.2023		Карьер, в 30 км от пос. Ключи, 22.08.2023		Пос. Ключи, 15.05.2023	
pH	6.90		6.40		6.38	
	мг/л	мг/кг пепла	мг/л	г/кг пепла	мг/л	г/кг пепла
HCO_3^-	18.50	185.00	20.00	200.00	21.10	211.00
Cl^-	< 10.0		< 10.0		< 10.0	
SO_4^{2-}	3.87	38.70	25.70	257.00	13.62	136.20
PO_4^{3-}	1.61	16.11	0.94	9.35	0.63	6.25
F	< 0.15		0.16	1.60	0.17	1.70
Сумма А	23.98	239.81	46.8	467.95	35.52	355.15
Li^+	< 0.1		< 0.1		< 0.1	
Na^+	1.18	11.82	1.44	14.40	2.88	28.78
K^+	0.67	6.65	0.50	5.05	0.48	4.81
Ca^{2+}	1.28	12.78	9.18	91.79	4.05	40.45
Mg^{2+}	0.47	4.73	0.41	4.06	0.74	7.39
Fe^{3+}	< 0.1		< 0.1		< 0.1	
Fe^{2+}	< 0.1		< 0.1		< 0.1	
Al^{3+}	< 0.04		< 0.04		< 0.04	
NH_4^+	< 0.1		< 0.1		< 0.1	
Сумма К	3.60	35.98	11.53	115.29	8.14	81.43
H_3BO_3	2.29	22.90	6.29	62.90	11.44	114.40
$\text{SiO}_{2\text{р.}}$	1.81	18.10	2.03	20.30	6.03	60.30
$\text{SiO}_{2\text{к.}}$	< 1.0		< 1.0		< 1.0	
Минерализация водных проб	31.68	316.79	66.64	666.44	61.13	611.28

Примечание. Образцы пепла отобраны А.В. Сергеевой, П.О. Ворониным, Н.Б. Журавлевым; водная вытяжка получена А.В. Сергеевой, М.А. Назаровой; анализ выполнили А.А. Кузьмина, Е.В. Карташева, Е.А. Якимова, С.М. Иванова, Л.А. Позолотина, О.В. Белоус, С.Д. Курдюков, Н.И. Чеброва, В.М. Рагулина; $\text{SiO}_{2\text{р.}}$ – концентрация растворенной кремнекислоты в пересчете на SiO_2 ; $\text{SiO}_{2\text{к.}}$ – концентрация коллоидной кремнекислоты в пересчете на SiO_2 ; Минерализация – суммарное содержание компонентов в растворе.

содержания кремнезема со временем является отражением тенденции к более кислым продуктам извержений для Шивелуча, по крайней мере, в настоящее время. На дальние расстояния от вулкана распространился пепел с составом, который несколько отличается от состава пепла, покрывшего поселки Ключи, Майское и Козыревск. Например, в пепле, который выпал на расстоянии более 100 км от вулкана, содержание $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} < 5.6\%$, а в пепле, который выпал ближе 100 км от него, содержание $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} > 5.7\%$ (см. рис. 16). Как было показано выше, близлежащие к вулкану поселки Ключи, Козыревск и Майское были

покрыты ювенильным материалом, а на дальних расстояниях от вулкана, вследствие особенностей циклонической активности, был отложен резургентный пепел, образовавшийся в результате эксплозивного разрушения лавового купола.

Минеральный состав пепла представлен анортоклазовыми и плагиоклазовыми твердыми растворами, а также магниальной роговой обманкой (см. рис. 2). Роговая обманка, относящаяся к амфиболам, также как и большинство членов этой большой группы ленточных силикатов, характеризуется разнообразием катионного состава и широкими

Таблица 5. Составы вод источников и сети центрального водоснабжения п. Ключи, мг/л

	Гостиница Стромболи, 2023 г.			Пос. Ключи, источник в реке Камчатка	Пос. Ключи, источник в реке Камчатка, водозабор	Пос. Ключи, источник в реке Камчатка	Озеро Куражечье
	N56.31776° E160.85705°			N56.32358° E160.85818°	N56.32389° E160.84333°	N56.32401° E160.84381°	N56.38189° E160.89612°
	15.06	22.08	24.08	22.08.2023–24.08.2023			
pH	7.35	6.52	6.74	6.60	6.70	6.82	6.76
HCO ₃ ⁻	40.30	50.03	50.04	80.54	57.36	89.09	63.46
Cl ⁻	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	14.18	< 10.0
SO ₄ ²⁻	16.7	15.67	14.37	34.02	12.81	20.09	14.4
F ⁻	0.18	0.17	0.21	0.38	0.29	0.23	< 0.15
NO ₃ ⁻	< 0.02	3.30	3.20	4.00	4.00	5.00	7.20
PO ₄ ³⁻	3.72	0.34	0.38	0.64	0.60	0.80	0.63
Br ⁻	0.57	0.46	0.33	0.46	0.31	0.49	0.49
Сумма А	64.87	69.51	68.20	119.58	75.06	129.39	85.66
Li ⁺	0.013	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Na ⁺	13.19	12.82	12.65	25.22	13.70	20.22	14.93
K ⁺	< 1.0	< 1.0	< 1.0	2.17	1.28	2.18	1.72
Ca ²⁺	9.31	9.19	9.05	14.07	9.63	14.10	10.42
Mg ²⁺	4.70	3.80	3.79	7.49	3.99	9.09	6.67
Fe ³⁺	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Fe ²⁺	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
NH ₄ ⁺	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Сумма К	27.21	25.81	25.49	48.95	28.60	45.59	33.74
H ₃ BO ₃	1.03	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
SiO ₂ р.	38.41	42.80	45.10	46.80	44.50	55.80	56.90
SiO ₂ к.	< 1.07	2.10	< 1.07	< 1.07	< 1.07	< 1.07	< 1.07
Минерализация водных проб	131.52	138.12	138.79	215.33	148.16	230.78	176.30

Примечание. Пробы отбирали: Н.Б. Журавлев, П.О. Воронин, А.В. Кирюхин, В.И. Фролов, А.В. Сергеева. Анализ выполнили: А.А. Кузьмина, Е.В. Карташева, Е.А. Якимова, С.М. Иванова, Л.А. Позолотина, О.В. Белоус, С.Д. Курдюков, Н.И. Чеброва, В.М. Рагулина; SiO₂р. — концентрация растворенной кремнекислоты в пересчете на SiO₂; SiO₂к. — концентрация коллоидной кремнекислоты в пересчете на SiO₂; Минерализация — суммарное содержание компонентов в растворе.

пределами, в которых может происходить образование твердых растворов. Воздействие кислых флюидов на роговую обманку переводит металлы — магний, алюминий, кальций, железо — в подвижные формы, чем объясняется богатый солевой состав пеплов. Ввиду большой

объемной доли роговой обманки в пеплах Шивелуча можно предположить, что амфибол является одним из основных источников этих элементов. Облик кристаллов роговой обманки показывает высокую степень ее коррозии под воздействием фумарольных газов (см. рис. 3в).

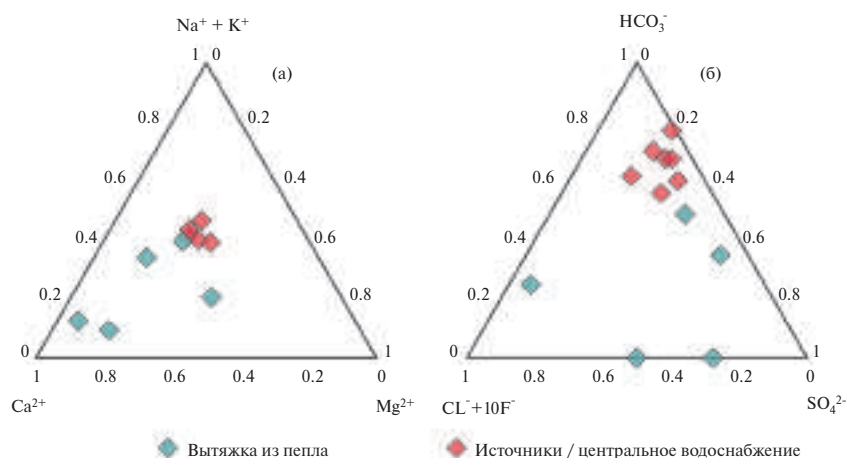


Рис. 4. Катионный (а) и анионный (б) составы водных вытяжек из пепла сразу после извержения и спустя несколько месяцев, природных источников и сети центрального водоснабжения пос. Ключи, мг-экв/л.

По гранулометрическому составу все образцы тефры относятся к тонким пеплам, так как в их составе преобладает фракция с размером пепловых частиц <0.071 мм, на эту фракцию приходится от 76 до 90% массы образцов (рис. 5, 6). Кроме этого, содержание фракции 0.2–0.5 мм в тефре из Долиновки и Атласово достигает 12–13%, в тефре из Эссо и Атласово – 6–9%, поэтому они обладают попарным сходством кумулятивных кривых гранулометрического состава и первые пеплы немного крупнозернистее и грубее последних (см. рис. 6б). Распределения фракций в пеплах, отобранных в наиболее удаленных от вулкана Шивелуч поселках, довольно близки в отличие

от тефры из пос. Ключи (см. рис. 6). В составе пеплов, отобранных вблизи вулкана, кроме преобладающей фракции <0.071 мм (80%), фракция 0.071–0.125 достигает 16%, а на фракцию 0.25–0.5 мм приходится менее 0.5% (см. рис. 6). Кроме того, в тефре дальнего разноса содержатся отдельные крупные частицы различных расцветок, в отличие от пеплов, отобранных в 50 км от вулкана в пос. Ключи, в которых таких частиц не отмечается (см. рис. 3, 6б).

Различия в мощности, массе и гранулометрическом составе пеплового покрова в населенных пунктах объясняются динамикой развития извержения (первоначальное разрушение

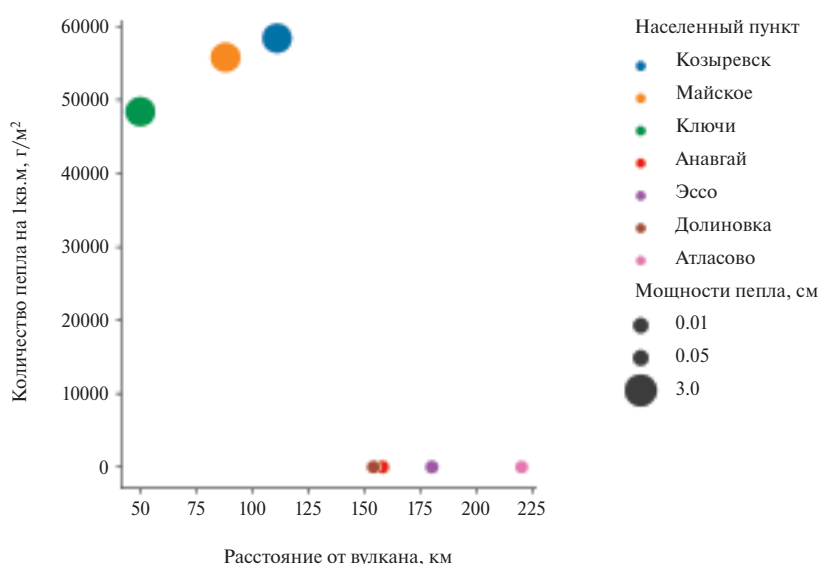


Рис. 5. Количество пепла (г/м^2) на разных расстояниях от вулкана Шивелуч после его извержения 10–13 апреля 2023 г.

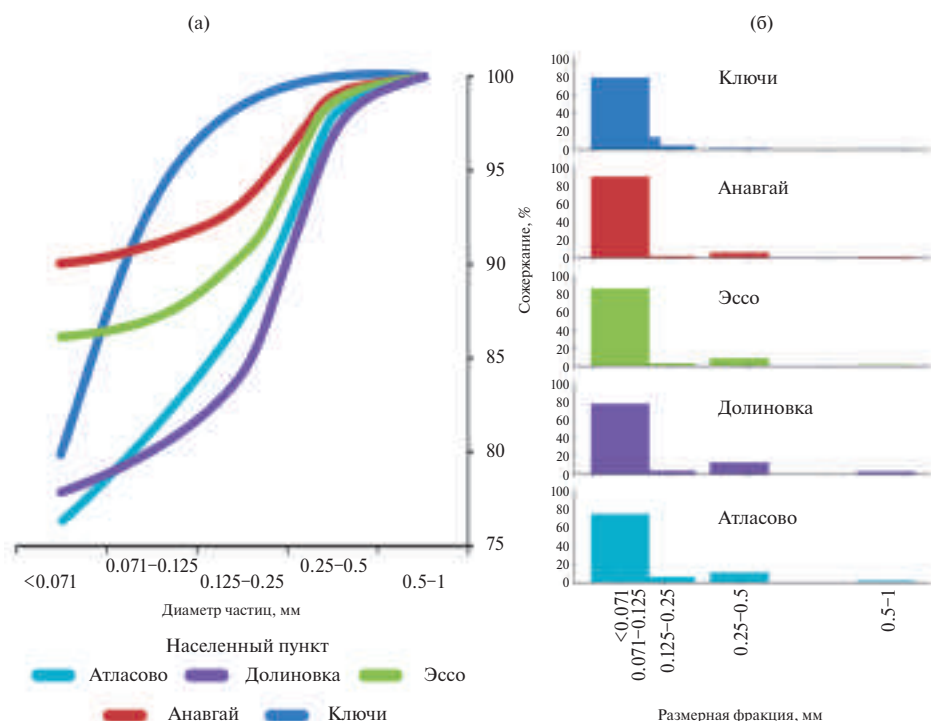


Рис. 6. Кумулятивные кривые (а) и дифференциальные гистограммы (б) гранулометрического состава тефры вулкана Шивелуч извержения 10–13 апреля 2023 г. на разных расстояниях от вулкана.

эксплозиями лавового купола вулкана и в дальнейшем вынос ювенильного вещества из него), а также перемещением аэрозольных и эруптивных облаков Шивелуча под действием циклона в течение извержения 10–13 апреля 2023 г.

Растворимые компоненты пепла вулкана Шивелуч

Состав растворимой части тефры указывает на сложный состав лавового купола, который был разрушен в ходе извержения, и частично в виде пепла отложен на прилегающих территориях. Обилие сульфата кальция указывает на длительную проработку купола фумаролами и/или парогазовыми струями [Башарина, 1966; Башарина, Мархинин, 1971]. В ходе деятельности вулкана при разгрузке магматических газов соединения серы окислялись, и при взаимодействии с породами происходило выщелачивание кальция, магния, алюминия, железа и ряда других элементов. Хлориды натрия и магния образовывались при взаимодействии вулканического хлороводорода с минералами пород, а так как в породах высокое содержание магния, то и при взаимодействии с вулканическими газами этот

элемент переходил в подвижную форму. Таким же образом среди солей появляется хлорид алюминия. Этот хлорид обладает заметной летучестью, и, скорее всего, он появился при возгонке хлорида алюминия, который образовался при взаимодействии пород с хлороводородом вулканических эманаций. Воды, промывающие пепел, становятся слабокислыми, обогащаются сульфатами кальция, железа (III), аммония, хлоридами магния, натрия, калия, алюминия. Из микроэлементов в растворимую подвижную фазу переходят медь, цинк, никель, кобальт, марганец, мышьяк, ванадий, кадмий, хром, стронций, барий, бром, серебро (см. табл. 1, 2). Контактующие с пеплом воды становятся хлоридно-сульфатными, магниевыми-кальциевыми.

Основным растворимым соединением, извлекаемым из пепла метеорными водами, является сульфат кальция, который формирует три минерала, различающихся степенью гидратации: ангидрит CaSO_4 , бассанит $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сульфат кальция при атмосферных условиях откладывается в виде гипса, не склонен распространяться на далекие расстояния, и сам

по себе не является токсичной примесью (см. табл. 2, рис. 2).

Медь, цинк, никель, кобальт, марганец, кадмий, серебро. Это элементы рудных минералов, они встречаются в породах и контактирующих с ними водах Камчатки, а также в водах современных термальных полей. Согласно СанПин № 1.2.3685-21(2021)¹, предельно допустимое количество (ПДК) для меди в водорастворимой форме составляет 1.0 мг/л, для цинка, кобальта, марганца — 0.1, для никеля — 0.02, для кадмия — 0.001, серебра — 0.05 мг/л. В водных вытяжках из пепла, приготовленных в соотношении 1:10 по массе, наблюдается превышение ПДК по никелю, марганцу, кадмию. Отметим, что в природных условиях соотношение массы пепла и промывающих вод определяется условиями инфильтрационного питания и не обязано находиться в соотношении 1:10.

В подвижной водорастворимой форме в пепле находится порядка 0.119 ppm меди, 0.90 ppm цинка, до 0.4 ppm никеля, 0.12 ppm кобальта, 0.384 ppm кадмия и более 9 ppm марганца. Для почв и грунтов существуют собственные уровни ПДК, например, для меди в водорастворимой форме ПДК 3 ppm, для Со — 5 ppm, Mn — 60 ppm, Ni — 4.0 ppm, Zn — 2.3 ppm. ПДК для валового содержания кадмия в почве составляет порядка 0.5 ppm. Если сравнивать показатели пепла и предельно допустимые концентрации для грунтов, то значимых превышений не обнаруживается.

Между тем в водных вытяжках из пепла наблюдаемые превышения предельных содержаний кадмия, никеля и марганца показывают, что в пиковые моменты эксплозивного извержения и пеплопада существовал риск загрязнения водозабора тяжелыми металлами. Однако отметим, что сама химическая природа водорастворимых солей пепла извержения Шивелуч способствует иммобилизации

тяжелых металлов посредством соосаждения с малорастворимым гипсом. Указанные тяжелые металлы подвижны в кислых средах, а в близонейтральных и щелочных — переходят в малорастворимые соединения типа гидроксидов, карбонатов.

Содержание серебра в водорастворимой форме в пепле находится на уровне 0.012 ppm, в средах с высоким содержанием хлорид-ионов возможен перенос серебра на значительные расстояния за счет образования растворимых хлоридных комплексов $[AgCl_n]^{n-1}$. На практике выделение серебра можно ожидать в местах концентрирования хлоридов, например, на устьях фумарол/сульфатар/парогазовых струй.

Барий, стронций. В водах ПДК бария составляет 0.7 мг/л, а стронция — 7 мг/л. В водных вытяжках из пепла содержание бария и стронция не превышают ПДК, и составляют 0.50 и 0.23 мг/л соответственно, содержание бария и стронция в растворимой форме в пепле находится на уровне 2.3 и 5.0 ppm. В целом, повышенные содержания бария и стронция отмечаются для глубинных вод современных геотермальных систем Камчатки [Sandimirova et al., 2022; Kalacheva et al., 2016]. Заметим, что в современных геотермальных системах Камчатки и барий, и стронций в основном входят в состав малорастворимых сульфатов и/или карбонатов [Sergeeva et al., 2023]. В кислых средах растворимость сульфатов и карбонатов стронция и бария возрастает, поэтому их иммобилизация ожидается при близонейтральном или щелочном pH. Также возможно соосаждение сульфатов стронция и бария с гипсом.

Мышьяк, селен, бром, иод. Эти неметаллы встречаются в разных обстановках, как в условиях фумарольной активности вулканов, так и в гидротермальных системах. К примеру, мышьяк образует минералы и в фумаролах Толбачика, и в грязе-водных котлах кальдеры Узон, встречается он и в составе вторичных отложений Паужетской геотермальной системы [Рычагов и др., 2012; Porova et al., 1985]. В пепле Шивелуча в подвижной форме мышьяк находится на уровне 0.265 ppm, при ПДК 2 ppm для грунта. В водной вытяжке из пепла концентрация мышьяка порядка 0.03 мг/л, при ПДК 0.01 мг/л для воды. Содержание мышьяка

¹ Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28.01.2021 № 2 “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” (зарегистрировано Минюстом России 29.01.2021, регистрационный № 62296). Опубликовано 03.02.2021. Номер опубликования 0001202102030022. Доступно по ссылке <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202102030022?index=1> 2021. 1029 с.

в водах, промывающих свежавыпавший пепел, определяется естественно-случайным соотношением массы пепла и воды, и может значительно отличаться от содержания в водной вытяжке из пепла, поэтому свежий пепел может привести к кратковременному загрязнению природных вод мышьяком.

Основная же масса пепла, промываемая метеорными водами, способна достаточно долго служить источником ряда элементов, но в небольших концентрациях. Содержание подвижного селена и йода в пепле ниже предела обнаружения, поэтому не рассматривается. Бромом обогащены некоторые термальные воды Камчатки, также бром встречается в составе продуктов извержений вулканов Камчатки [Леонова и др., 2018; Аникин и др., 2018; Башарина, 1966, 1974]. Его перенос с метеорными водами, промывающими пепел, возможен на далекие расстояния.

Изменение макрокомпонентного состава водных вытяжек из пепла

В разное время после извержения вулкана Шивелуч были проведены отборы проб холодной воды из сети центрального водоснабжения пос. Ключи (см. табл. 4, 5). В сети этого поселка воды слабоминерализованные, сульфатно-гидрокарбонатные, кальций-натриевые. Сходными им по составу являются воды в открытых источниках в районе поселка и в водозаборе. Существенных изменений в составе воды, вызванных поступлением растворимых солей пепла Шивелуча не обнаружено. Напротив, контактные воды тефры постепенно приближаются к составу природных холодных источников п. Ключи. Вероятно, в пиковые моменты извержения Шивелуча, когда поселки покрывались толстым слоем пепла, моментальное влияние тефры на состав потребляемой воды могло быть заметным, но быстро затухающим, поэтому спустя несколько месяцев после извержения, воды поселка, включая открытые источники на дневной поверхности, не показали заметных следов влияния пеплопадов (см. рис. 4).

Водные вытяжки из свежих пеплов являются хлоридно-сульфатными, магний-кальциевыми, с преимущественно кислой реакцией среды. По мере старения пепловых отложений, которое

заключается в последовательном промывании тефры метеорными водами, контактные воды становятся более гидрокарбонатными, с преимущественно нейтральным pH, и водная вытяжка из пеплов приближается по составу к водам холодных ключей поселка и водам центрального водоснабжения. В первую очередь, из пеплов вымываются все растворимые соли, и минерализация воды снижается практически на порядок (см. табл. 2–4). Наиболее заметно вымывание растворимых хлоридов и сульфатов аммония и алюминия, эти соли быстро исчезают из контактных растворов. Растет содержание гидрокарбонатов; воды, контактирующие с тефрой, из хлоридно-сульфатных магний-кальциевых становятся сульфатно-гидрокарбонатными натрий-кальциевыми (см. рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пепел вулкана Шивелуч в апреле 2023 г. покрыл поселки Ключи, Козыревск, Майское слоем мощностью до 8 см, другие поселки менее пострадали от пеплопада. Состав пепла преимущественно дацитовый, среди минералов доминируют плагиоклазы с составами, близкими к анортиту и андезину, роговая обманка, анортоклаз. С увеличением расстояния от вулкана состав пепла слегка сдвигается в сторону низкощелочных дацитов, что связано с преобладанием в составе пепла дальнего разноса резургентного материала.

Согласно гранулометрическому составу пепла, в нем доминировала фракция пылеватой размерности, что обусловило высокую концентрацию в пепле водорастворимых веществ, так как известно, что удельная площадь поверхности, на которой сорбируются растворимые соли, увеличивается с уменьшением линейных размеров пепловых частиц.

Свежавыпавший пепел содержал высокие концентрации сульфата кальция, хлорида натрия, а также хлоридов, фторидов и сульфатов аммония, калия, алюминия, железа. Из токсичных микроэлементов в составе водных вытяжек из пепла были обнаружены медь, цинк, никель, кобальт, марганец, мышьяк, кадмий, стронций и барий. Ввиду широкого спектра нормируемых примесей и большого количества выпавшего пепла, непосредственно

после пароксизмального извержения существовала угроза загрязнения питьевых вод рядом тяжелых металлов, их концентрации локально могли превышать ПДК. Однако после извержения, в период с апреля по август, отложения тефры промывались метеорными водами, и в результате они потеряли порядка 90% водорастворимых солей; также их состав изменился качественно: снизилось содержание хлоридов и фторидов, на смену которым пришли гидрокарбонаты (см. рис. 4). Катионный состав также претерпел изменения, происходило постепенное снижение относительного содержания кальция и, соответственно, возрастало относительное содержание натрия.

По мере промывания тефры метеорными водами, водная вытяжка из пепла приближалась по составу к водам природных источников п. Ключи, содержание токсичных микроэлементов снизилось ниже предела обнаружения. Фактически, за несколько месяцев пепел оказался промыт метеорными водами до некоторого приемлемого уровня и утратил потенциально токсичное действие. В июне и августе 2023 г. в водах сети центрального водоснабжения п. Ключи и природных источников его окрестностей следы токсичных примесей из вулканического пепла не обнаруживались. Можно заключить, что в течение нескольких месяцев, прошедших после извержения, загрязняющее действие пепла нивелировалось.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.А. Нуждаеву, Д.В. Мельникову, В.И. Фролову, Р.И. Черкашину, Р.А. Кузнецову, Ю.В. Демянчуку за предоставленные образцы пепла вулкана Шивелуч; Е.А. Якимовой, С.М. Ивановой, В.М. Рагулиной, Н.И. Чебровой, С.Д. Курдюкову, О.В. Белоусу — за качественные прецизионные аналитические работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-27-00127.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникин Л.П., Силаев В.И., Чубаров В.М. и др. Алмаз и другие акцессорные минералы в продуктах извержения 2008–2009 гг. Корякского вулкана (Камчатка) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 2. С. 18–27.
- Башарина Л.А. Исследование газообразных продуктов вулканов Ключевского и Шивелуча в 1946–1947 гг. // Бюлл. вулканол. станций. 1953а. № 18. С. 31–40.
- Башарина Л.А. Наблюдения за состоянием фумарол побочных кратеров вулканов Ключевского и Шивелуча в 1948–1949 гг. // Бюлл. вулканол. станций. 1953б. № 19. С. 51–59.
- Башарина Л.А. Эксталяции базальтовых и андезитовых лав камчатских вулканов // Труды II Всесоюзного вулканологического совещания “Современный вулканизм”, 3–17 сентября 1964 г. М.: Наука, 1966. Т. 1. С. 139–146.
- Башарина Л.А. Влияние вулканической деятельности на химический состав атмосферных осадков и воздух Камчатки // Бюлл. вулканол. станций. 1974. № 50. С. 104–111.
- Башарина Л.А., Мархинин Е.К. Вулканические газы как производные летучих мантийной магмы // Материалы III Всесоюзного вулканологического совещания “Вулканизм и глубины Земли”, 28–31 мая 1969 г. Львов, 1971. С. 354–359.
- Гирина О.А., Демянчук Ю.В., Мельников Д.В. и др. Пароксизмальная фаза извержения вулкана Молодой Шивелуч, Камчатка, 27 февраля 2005 г. (предварительное сообщение) // Вулканология и сейсмология. 2006. № 1. С. 16–23.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9188257>
- Гирина О.А., Лупян Е.А., Хорват А. и др. Анализ развития пароксизмального извержения вулкана Шивелуч 10–13 апреля 2023 года на основе данных различных спутниковых систем // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2023. Т. 20. № 2. С. 283–291.
<https://doi.org/10.21046/2070-7401-2023-20-2-283-291>
- Гирина О.А., Ушаков С.В., Демянчук Ю.В. Пароксизмальное извержение вулкана Молодой Шивелуч, Камчатка, 9 мая 2004 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2007. № 2. Вып. 10. С. 65–73.
http://www.kscnet.ru/kraesc/2007/2007_10/art9.pdf
- Горбач Н.В., Плечова А.А., Пономарева В.В., Тембрел И.И. Эксплозивное извержение вулкана Шивелуч 26 июля 2013 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 2. Вып. 22. С. 15–19. EDN: RWWKLH

- Жаринов Н.А., Демянчук Ю.В. Крупные эксплозивные извержения вулкана Шивелуч (Камчатка) с частичным разрушением экструзивного купола 28 февраля 2005 г. и 27 октября 2010 г. // Вулканология и сейсмология. 2013. № 2. С. 48–62.
DOI: 10.7868/S0203030613020077
- Кирюхин А.В., Бергаль-Кувикас О.В., Лемзиков М.В. и др. Магматическая система Ключевского вулкана по сейсмическим данным и их геомеханической интерпретации // Записки горного института. 2023. № 263. С. 698–714.
<https://pmi.spmi.ru/pmi/article/view/16305>
- Кирьянов В.Ю. Гравитационная эоловая дифференциация пеплов вулкана Шивелуч (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1983. № 6. С. 30–39.
- Леонова Н.Б., Микляева И.М., Рябова Н.В., Малхазова С.М. Современное состояние и перспективы использования целебных ресурсов Камчатки // Вестник Московского университета. Сер. 5. География. 2018. № 6. С. 10–17. EDN: YVUJML
- Лобков Е.Г. Восточная черная ворона *Corvus Orientalis* стала жертвой вулканического пеплопада в поселке Ключи на Камчатке (апрель 2023 года) // Русский орнитологический журнал. 2023. Т. 32. № 2297. С. 1722–1725. EDN: BWYPMI
- Мелекесцев И.В., Карташева Е.В., Курсанова Т.П., Кузьмина А.А. Загрязненная свежевывапавшей тефрой вода как фактор природной опасности (на примере извержения вулкана Корякский, Камчатка, в 2009–2009 гг.) // Вулканология и сейсмология. 2011. № 1. С. 19–32. EDN: NDJLFN
- Овсянников А.А., Маневич А.Г. Извержение вулкана Шивелуч в октябре 2010 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2010. № 2. Вып. 16. С. 7–9. EDN: NBYPID
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований // Геохимия. 2012. № 4. С. 378–378. EDN: OWWYTN
- Сандимирова Е.И., Главатских С.Ф., Рычагов С.Н. Магнитные сферы из вулканогенных пород Курильских островов и Южной Камчатки // Вестник Камчатской региональной ассоциации “Учебно-научный центр”. Сер. Науки о Земле. 2003. № 1. С. 135–140. EDN: HRSHWX
- Симакин А.Г., Девятова В.Н., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю. Экспериментальное исследование кристаллизации амфибола из высокомагнезиального андезитового расплава вулкана Шивелуч // Петрология. 2019. Т. 27. № 5. С. 476–495. EDN: PGVYYB
- Федотов С.А., Жаринов Н.А., Двигало В.Н. и др. Эруптивный цикл вулкана Шивелуч в 2001–2004 гг. // Вулканология и сейсмология. 2004. № 6. С. 3–14. EDN: OPKRLR
- Barone G., De Giudici G., Gimeno D. et al. Surface reactivity of Etna volcanic ash and evaluation of health risks // Science of the Total Environment. 2021. V. 761. Article 143248. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143248>
- Cuoco E., Tedesco D., Poreda R.J. et al. Impact of volcanic plume emissions on rain water chemistry during the January 2010 Nyamuragira eruptive event: implications for essential potable water resources // J. of Hazardous Materials. 2013. V. 244. P. 570–581.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.055>
- Cronin S.J., Stewart C., Zernack A.V. et al. Volcanic ash leachate compositions and assessment of health and agricultural hazards from 2012 hydrothermal eruptions, Tongariro, New Zealand // J. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2014. V. 286. P. 233–247.
<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.07.002>
- Flaathen T.K., Gislason S.R. The effect of volcanic eruptions on the chemistry of surface waters: The 1991 and 2000 eruptions of Mt. Hekla, Iceland // J. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2007. V. 164. № 4. P. 293–316. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.05.014>
- Kalacheva E.G., Rychagov S.N., Koroleva G.P., Nuzhdaev A.A. The geochemistry of steam hydrothermal occurrences in the Koshelev volcanic massif, southern Kamchatka // J. of Volcanol. and Seismol. 2016. V. 10. P. 188–202.
<https://doi.org/10.1134/S0742046316030040>
- Kiryukhin A.V., Sergeeva A.V., Usacheva O.O. Modeling of the thermal-hydrodynamic and chemical regime of Geyser reservoir (Valley of Geyser, Kamchatka) // Geothermics. 2023. V. 115. Article 102808.
<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2023.102808>
- Melekestsev I.V., Volynets O.N., Ermakov V.A. et al. Sheveluch Volcano // Active Volcanoes of Kamchatka. М.: Наука, 1991. № 1. P. 98–103.
- Ozerov A.Yu., Girina O.A., Zharinov N.A. et al. Eruptions in the Northern Group of Volcanoes, in Kamchatka, during the Early 21st Century // J. of Volcanol. and Seismol. 2020. V. 14. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1134/S0742046320010054>
- Popova V.I., Polyakov V.O. Uzonite As₄S₅ — a new arsenic sulfide from Kamchatka // Zap. Vses. Mineral. Obshchest. 1985. V. 114. P. 369–373.
- Sandimirova E.I., Rychagov S.N., Sergeeva A.V. et al. Zeolite Mineralization in Mudstones of the East Pauzhetka Thermal Field As an Indicator of the Discharge of Alkaline Fluids in a Present-Day Hydrothermal

- System, Southern Kamchatka // J. of Volcanol. and Seismol. 2022. V. 16. P. 432–450.
<https://doi.org/10.1134/S0742046322060070>
- Sergeeva A., Zhegunov P., Skilskaia E. et al.* Secondary minerals in basalts of the Evevventa gold occurrence (North Kamchatka, Russia) as indicators of ore forming processes // Earth Science Frontiers. 2023. V. 30. № 5. P. 450–468.
<https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2023.7.1>
- Stewart C., Johnston D.M., Leonard G.S. et al.* Contamination of water supplies by volcanic ashfall: a literature review and simple impact modelling // J. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2006. V. 158. № 3–4. P. 296–306.
<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.07.002>
- Wilson T.M., Stewart C., Sword-Daniels V. et al.* Volcanic ash impacts on critical infrastructure // Physics and Chemistry of the Earth. Parts a/b/c. 2012. V. 45. P. 5–23.
<https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.06.006>
- Wilson T., Stewart C., Cole J. et al.* Vulnerability of farm water supply systems to volcanic ash fall // Environmental Earth Sciences. 2010. V. 61. P. 675–688.
<https://doi.org/10.1007/s12665-009-0380-2>
- Witham C.S., Oppenheimer C., Horwell C.J.* Volcanic ash-leachates: a review and recommendations for sampling methods // J. of Volcanol. and Geotherm. Res. 2005. V. 141. № 3–4. P. 299–326.
<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.11.010>

ASH FROM THE SHIVELUCH VOLCANO (KAMCHATKA, RUSSIA) ERUPTED IN APRIL 2023 AS A SOURCE OF WATER-SOLUBLE SALTS

A. V. Sergeeva*, O. A. Girina, M. A. Nazarova, E. V. Kartasheva,
 L. A. Pozolotina, A. A. Kuzmina, E. Yu. Plutakhina**

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS,
 bul'var Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

**e-mail: anastavalers@gmail.com*

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

The paper considers the distribution of ash during the paroxysmal eruption of the Shiveluch volcano located in the north of Kamchatka, which lasted from April 10–13, 2023, and its impact on the water resources of the areas covered by the ashfall. The thickness of ash deposits in different localities and their granulometric composition are characterized. It is shown that the dynamics of the volcanic eruption plays the main role in the distribution of ash clouds, but the atmospheric circulation actually determines the spatial distribution of the thickness of deposits. The water-soluble salts contained in ashes and the dynamics of their leaching under natural conditions are determined. Calcium and magnesium sulfates and sodium chloride dominate in the composition of the water-soluble part of fresh ashes, with subordinate amounts of aluminum, potassium, and ammonium chlorides and fluorides. Well-soluble chlorides wash out of ashes first, followed by sulfates. Over time, the total content of soluble salts decreases and their qualitative composition changes: calcium, magnesium and sodium hydrocarbonates begin to dominate. Several months after the eruption, the impact of the ashfall on the waters of the settlements, including open springs on the day surface, leveled off.

Keywords: Shiveluch volcano, eruption, volcanic ash, soluble salts