



## IDENTIFICATION OF GEOCHEMICAL MARKERS OF VOLCANISM BY THE CLUSTER ANALYSIS FOR THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE THERMAL LAKE FUMAROLNOE ACCORDING TO SR-XRF

I.S. Kirichenko  , E.V. Lazareva , S.M. Zhmodik 

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Academician Koptyug Ave, Novosibirsk 630090, Russia

**ABSTRACT:** We carried out layer-by-layer scanning (with a step of 1 mm) of the bottom sediments of the thermal lake Fumarolnoe with SR-XRF (X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation). The lake is located in the caldera of the Uzon volcano (Kamchatka). The section of the bottom sediments of lake IV Fumarolnoe covering the time interval from 260 AD to 2012 is diverse in chemical and mineral composition. Two pyroclastic horizons are observed. The chemical composition of the bottom sediments showed the presence of different layers in which such chemical elements as: Ca, Sr, As, Sb, Mo. Cluster analysis performed for chemical elements revealed the boundaries of layers with different geochemical characteristics. The boundaries of these layers coincide with the horizons identified by mineralogical analysis. At the same time, statistical methods of geochemical data processing allowed unambiguously identifying pyroclastic horizons by elemental composition. We show that the data of SR-XRF analysis in conjunction with cluster analysis can be used to separate the gravity core into layers. The data are in good agreement with the separation data into layers using mineralogical methods.

**KEYWORDS:** thermal lake; cluster analysis; SR-XRF; bottom sediments; Kamchatka

**FUNDING:** Geochemical works were partially carried out within the framework of the state assignment of the Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences on the basis of the Analytical Center for multi-elemental and isotope research of the SB RAS. Determination of element concentrations in bottom sediments was carried out using the equipment of the Large-Scale Research Facilities "Siberian Centre of Synchrotron and Terahertz Irradiation" at the Novosibirsk LSU / "VEPP-3 complex" at the INP of SB RAS.

### SHORT COMMUNICATION

Received: December 8, 2021

Revised: January 10, 2022

Accepted: January 20, 2022

**Correspondence:** Ivan S. Kirichenko, [iskirichenko@igm.nsc.ru](mailto:iskirichenko@igm.nsc.ru)

**FOR CITATION:** Kirichenko I.S., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., 2022. Identification of Geochemical Markers of Volcanism by the Cluster Analysis for the Bottom Sediments of the Thermal Lake Fumarolnoe According to SR-XRF. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0608. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0608

## ВЫДЕЛЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ВУЛКАНИЗМА КЛАСТЕРНЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТЕРМАЛЬНОГО ОЗЕРА ФУМАРОЛЬНОГО ПО ДАННЫМ РФА-СИ

И.С. Кириченко, Е.В. Лазарева, С.М. Жмодик

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Проведено послойное сканирование (с шагом 1 мм) донных отложений термального оз. Фумарольного с помощью РФА-СИ (рентгенофлуоресцентный анализ с применением синхротронного излучения). Озеро находится в кальдере вулкана Узон (Камчатка). Разрез донных отложений IV оз. Фумарольного, охватывающий временной интервал с 260 г. н.э. по 2012 г., разнообразен по химическому и минеральному составу, наблюдаются два пирокластических горизонта. Химический состав донных отложений показал наличие различных слоев, в которых концентрируются такие химические элементы, как Ca, Sr, As, Sb, Mo. Кластерный анализ, проведенный для химических элементов, выявил границы слоев, различающихся по геохимическим характеристикам. Границы этих слоев совпадают с горизонтами, выделенными по данным минералогического анализа. При этом статистические методы обработки геохимических данных позволили однозначно выделить пирокластические горизонты по элементному составу. В работе показано, что данные РФА-СИ анализа в совокупности с кластерным анализом можно использовать в качестве способа разделения колонки на слои. Они хорошо согласуются с данными разделения на слои с помощью минералогических методов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** термальное озеро; кластерный анализ; РФА-СИ; донные отложения; Камчатка

**ФИНАНСИРОВАНИЕ:** Геохимические работы выполнены в рамках государственного задания ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева на базе ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Определение содержаний элементов в донных отложениях проводилось с использованием оборудования ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Новосибирский ЛСЭ»/«Комплекс ВЭПП-3» в ИЯФ СО РАН.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Вулканические озера – это обобщенный термин редких природных объектов, мест пересечения гидротермальных систем с дневной поверхностью [Christenson et al., 2015]. Вулканические озера считаются частью геотермальных систем, возраст которых может достигать от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч лет [Grindley et al., 1965; Brown, Peart, 1973].

В настоящее время изучение вулканических озер связано прежде всего с мониторингом вулканической активности [Mastin, Witter, 2000; Delmelle, Bernard, 1994; Caudron et al., 2017; Giggenbach, 1976; Giggenbach, Glover, 1975; Giggenbach et al., 1983; Badrudin, 1994] и процессов выщелачивания горных пород под воздействием высокореактивных растворов [Delmelle, Bernard, 1994; Christenson, Wood, 1993]. Помимо этого, в последнее время большое внимание уделяется послойному сканированию донных отложений вулканических озер для изучения глобальных изменений окружающей среды [Martín-Puertas et al., 2009; Marchetto et al., 2015; Peti et al., 2020]. Наряду с этим вулканические озера служат объектом для исследования глубинных магматических очагов и связанных с ними геотермальных рудных месторождений [Varekamp, 2015; Shinohara et al., 2015; Mercedes-Martín et al., 2017, 2019].

При этом донные отложения термальных озер потенциально содержат геохимические маркеры вулканической активности региона, не всегда проявляющиеся визуально. Использование статистических методов

при анализе геохимических данных, в частности кластерном, помогает выявить слои, которые содержат в себе пепловый материал от ближайших извержений, или геохимические маркеры таких слоев в уже полностью преобразованном термальными растворами материале. Цель работы – выявление возможности идентификации пепловых слоев, а также горизонтов, сформированных при участии вулканической деятельности, в осадке термального озера на основании минералогических исследований и кластерного анализа геохимических данных, полученных при непрерывном РФА-СИ-сканировании керна.

### 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является керн донных отложений термального озера Фумарольное (54°30'05" с.ш., 159°09'06" в.д.) длиной 35 см, отобранный в 2012 г. Озеро расположено в кальдере вулкана Узон, Камчатка. Кальдера Узон характеризуется скоплением большого количества термопроявлений, в том числе термальных озер [Naboko, 1974; Karpov, Pavlov, 1976]. Кальдера является прекрасным примером современного рудного приповерхностного минералообразования ртутно-сурьмяно-мышьякового типа. Исследование кальдеры Узон показало наличие массивных отложений рудных минералов: сульфидов мышьяка (реальгар и аурипигмент), сурьмы (антимонит), железа (пирит), а также ртути (киноварь) в приповерхностных слоях термальных полей и осадках озер. Была установлена минералогическая

зональность (снизу вверх): антимонит, реальгар, аурипигмент с повсеместным распространением пирита [Karpov, Pavlov, 1976; Bychkov, 2009].

### 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробоотбор донных отложений осуществлялся при помощи цилиндрического пробоотборника из нержавеющей стали с вакуумным затвором конструкции НПО «Тайфун» (диаметр 82 мм, длина 40 см), позволяющим отбирать пробы донных отложений без нарушения их структуры. Керн донных отложений извлекался из пробоотборника и упаковывался в полимерную пленку, а затем для его сохранности при транспортировке – в пластиковую трубу.

Для определения концентраций химических элементов вдоль профиля керна донных отложений термальных озер был применен метод неразрушающего сканирования РФА с шагом 1 мм [Piminov et al., 2016] с использованием синхротронного излучения на оборудовании ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-3» в ИЯФ СО РАН, оснащенной Si(Li) полупроводниковым детектором производства фирмы «Oxford Instruments» с площадью кристалла 10 мм<sup>2</sup> и энергетическим разрешением 160 эВ (на линии 5.9 кэВ) с двухкристалльным монохроматором из пиролитического графита, позволяющим генерировать первичное излучение в диапазоне энергии от 15 до 47 кэВ.

Образцы для сканирования РФА-СИ были изготовлены по методике, описанной в [Phedorin, Goldberg, 2005], и представляют собой пластинки влажного осадка с геометрическими размерами 30.0×1.5×0.5 см, вырезанные из центральной части колонки (керна) и помещенные в алюминиевые кюветы. В режиме сканирования РФА достигались следующие пределы обнаружения и погрешности [Dar'in et al., 2003] (табл. 1).

Контроль правильности определения химических элементов от К до Ва проводился при помощи ААС и был выполнен в аналитическом центре ИГМ СО РАН на спектрометре Solar М6 с относительной погрешностью анализа 10–35 %. Также содержания К, Na, Са и Al, определенные методом ААС, использовались для

построения диаграммы [Nesbitt, Young, 1984]. Образцы для ААС отбирались с шагом 1 см из влажного осадка, который затем высушивался, перетирался и гомогенизировался.

Изучение морфологических особенностей донных отложений, а также минерального состава отдельных слоев было выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3 LMU. Образцы для СЭМ были отобраны с шагом 1 см. Влажный осадок высушивался, но не перетирался, тем самым было возможно определить на СЭМ морфологические особенности донных отложений.

Для определения скорости осадконакопления был использован метод датирования донных отложений по <sup>210</sup>Pb (была выбрана модель постоянного потока <sup>210</sup>Pb). Определение содержания <sup>210</sup>Pb проводилось с помощью гамма-спектрометрического метода на HPGE детекторе колодезного типа с объемом кристалла V=220 см<sup>3</sup> с относительной погрешностью 10–15 %.

### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучаемый разрез донных отложений озера Фумарольного мощностью 39 см представляет собой чередование слоев осадка, которые различаются по цвету, плотности и химическому составу (рис. 1). Визуально, минералогическими методами [Kirichenko et al., 2019] и по данным РФА-СИ колонку донных отложений можно разделить на семь слоев.

Верхний горизонт (С-1) сложен преимущественно смектитом и каолинитом, створками диатомовых водорослей и пиритом. Пирит в виде фрамбоидов и россыпи мелких кристаллов. На глубине 9.5–10.5 и 23.5–26.5 см от поверхности наблюдаются резко отличающиеся по консистенции и цвету слои, содержащие более крупный обломочный пирокластический материал. При этом значимого увеличения или уменьшения концентрации химических элементов, которые бы помогли определить, что это пирокластические горизонты, не наблюдается (рис. 1, слои 2 и 5). Вещество слоя С-3 схоже с веществом С-1, но смектит преобладает над каолинитом. В верхней части слоя С-3.1 встречаются небольшие обособления кальцита [Kirichenko et al., 2019], которые хорошо выделяются на графиках распределения по резкому увеличению содержания Са (10.8 %) и Sr (460 ppm).

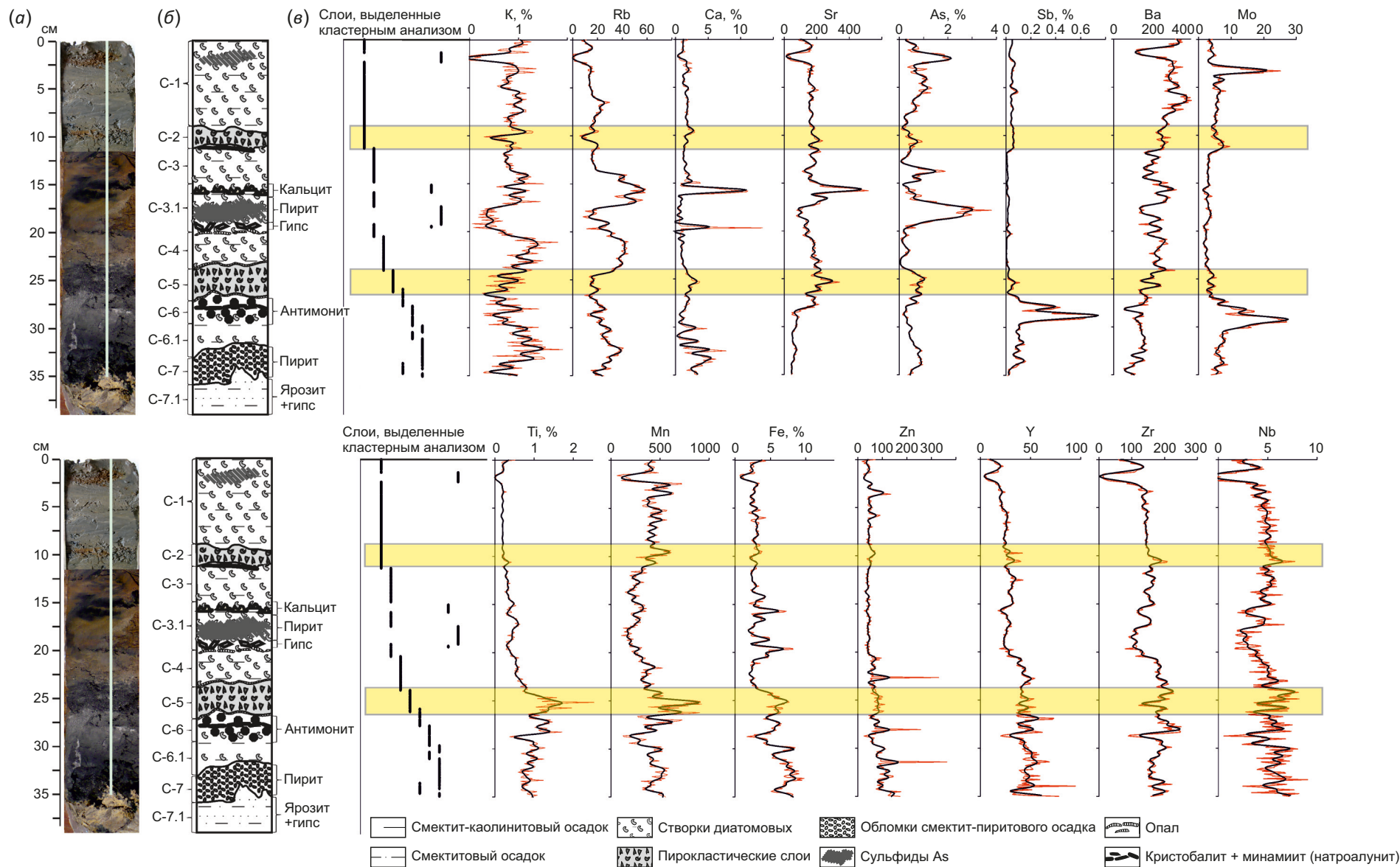
Интервал 3.1 характеризуется резким увеличением содержания мышьяка со значений 1.5 % до значений 3.0 %, в отличие от содержаний К, Rb, Sr, Ti, Fe, Mn, Zr, Nb, Y, Ва, в распределениях которых выявляются минимумы концентрации. Так, среднее содержание в слое элементов К (0.55±0.24 %), Mn (217±43 ppm), Zr (124±21 ppm), Nb (3.3±0.9 ppm) на данном интервале достигает своего минимума по разрезу. Лежащий ниже слой С-4 более всего по составу близок слою С-3, но содержит большее количество обломков и минералов вулканических пород.

С 26.5 до 35 см цвет донного осадка меняется от серого до темно-серого и почти черного, плотность

**Таблица 1.** Пределы обнаружения и погрешности методики РФА-СИ

**Table 1.** Detection limits and uncertainties of SI-XRF technique

Определяемый элемент	Предел обнаружения, ppm	Погрешность измерения, %
K, Ca	500	10–15
Ti, V, Cr	100–150	10–15
Mn, Fe	30–50	7–10
Co, Ni, Cu, Zn	2–5	5–10
As, Se, Br	0.3–1.0	3–5
Rb, Sr, Y, Zr	0.1–0.5	3–5
Cd, In, Sn, Sb, I	1–3	10–15
Ba, La, Ce	3–5	5–10
Th, U	10–15	7–15



**Рис. 1.** Минеральный состав донных отложений колонки. Данные элементного анализа, полученные с помощью сканирования РФА СИ.

(а) – фото колонки донных отложений и линия сканирования РФА-СИ; (б) – схематический разрез колонки донных отложений, а также определенный с помощью СЭМ минеральный состав; (в) – данные РФА-СИ и кластерного анализа. Значения микроэлементов приведены в ppm.

**Fig. 1.** Mineral composition of bottom sediments of the gravity core. Elemental analysis data obtained by SR-XRF scanning.

(а) – photo of sedimentary gravity core and SR-XRF scanning line; (б) – schematic section of sedimentary gravity core and mineral composition determined by SEM; (в) – SR-XRF data and cluster analysis. Values of trace elements are given in ppm.

осадка увеличивается, снижается пластичность и вязкость. Слой С-6 характеризуется повышением содержания сурьмы до значений 0.74 % и Мо – до величины (27.5 ppm). Слой С-6 по минералогическому составу сходен со слоем С-3.1, но содержит много антимонита. Слой С-6.1 состоит из плотного глинистого осадка с большим количеством ярозита и пирита, который встречается в виде натечных корок, отдельных шарообразных выделений и кристаллов кубического и кубоктаэдрического габитуса. С глубины 35 см и до конца разреза осадок светло-желтого цвета и более твердый по сравнению с вышележащим материалом. Горизонт 7.1, по данным СЭМ [Kirichenko et al., 2019], сложен преимущественно смектитом, ярозитом и гипсом с незначительным количеством пирита. Характеризуется повышенными содержаниями Zn и Nb, а также пониженными содержаниями Sr, As, Sb и Ba (рис. 1).

По данным вертикального распределения активности свинца-210 гамма-спектрометрическим методом была определена средняя скорость осадконакопления, составляющая 0.2 мм/год. Был установлен возраст пирокластических горизонтов ( $687 \pm 140$  и  $1487 \pm 150$  гг. н.э.), обнаруженных в донных отложениях оз. Фумарольного. Время образования тефровых отложений совпадает с опубликованными данными [Braitseva et al., 1985] об извержениях вулкана Кихпиныч, происходивших в непосредственной близости от кальдеры Узон в  $875 \pm 180$  и в  $1445 \pm 120$  гг. н.э. Исходя из размеров колонки 35 см и средней скорости осадконакопления – 0.2 мм/год было установлено, что разрез керн донных отложений охватывает временной интервал в 1950 лет – с 2012 по 262 г. н.э.

Кластерный анализ проводился в математическом пакете «Statistica 10». Первоначально для выбора оптимального количества кластеров строилась иерархическая диаграмма. В качестве меры расстояния было выбрано Евклидово расстояние, в качестве правила объединения – метод Варда. На основе визуального представления результатов было сделано предположение, что набор данных образует девять кластеров. Для проверки данного предположения разбиение исходных данных было проведено методом К-средних. Также был проведен дисперсионный анализ для проверки значимости различий между полученными кластерами.

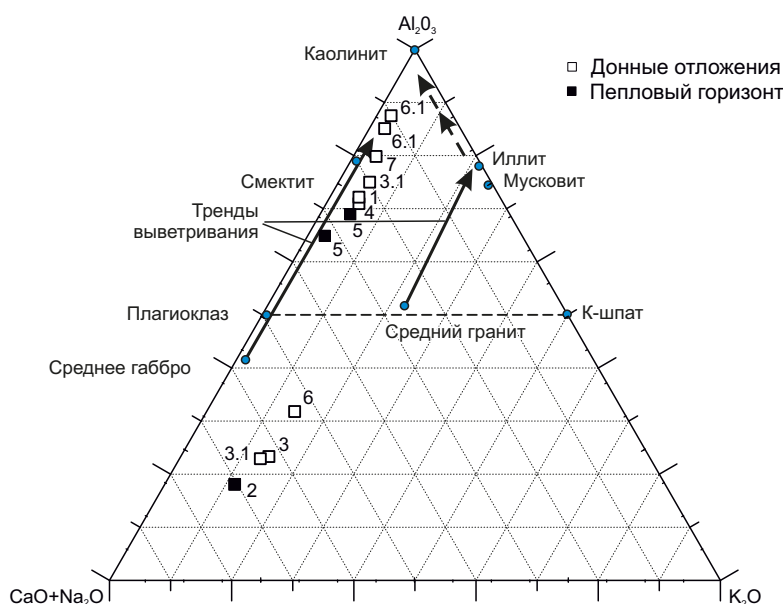
Вся выборка полученных РФА-СИ-анализов проб (350 проб), отобранных вдоль керн донных отложений, была подвергнута кластерному анализу. Было выделено девять кластеров, объединяющих группы элементов (табл. 1). Границы этих слоев совпадают с горизонтами, которые были выделены по минеральному составу и визуальным характеристикам, но имеются и некоторые различия (рис. 1).

Пирокластический горизонт на глубине 9.5–10.5 см не диагностируется по данным кластерного анализа. Есть вероятность того, что горизонт не выделяется из-за редкого расположения пирокластических частиц в глинистой матрице, т.е. при РФА-СИ-анализе пучок первичного излучения из-за своих малых геометрических размеров ( $1 \times 10$  мм) мог не попасть на пирокластическое вещество. Или верхний слой малоотличим по геохимическим особенностям от вещества вмещающего его осадка. Горизонты 3 и 3.1 не разделяются, но хорошо выделяются участки, обогащенные минералами As и Ca. Нижние горизонты 6-6.1 повторяют

**Таблица 2.** Среднее содержание наиболее представительных химических элементов по слоям (выделенных кластерным анализом)

**Table 2.** Average content of the most representative chemical elements by layers (identified by cluster analysis)

Элемент	C1	C3-C3.1	C4	C5	C6	C6.1	C7	As горизонт	Ca горизонт
K, %	0.89	0.84	1.14	0.79	0.50	0.83	1.15	0.35	0.93
Ca, %	2.04	1.31	0.84	2.93	2.88	0.59	3.32	0.39	6.07
Ti, %	0.22	0.39	0.61	1.33	0.99	0.99	0.90	0.30	0.35
Mn, ppm	440	255	363	652	436	341	466	184	281
Fe, %	2.84	3.26	2.70	6.10	5.90	5.00	7.54	2.62	4.98
Cu, ppm	38	39	40	35	28	26	28	32	27
Zn, ppm	52	38	69	89	99	81	117	29	30
As, %	0.73	0.65	0.20	0.94	0.89	0.35	0.84	1.52	0.36
Rb, ppm	16	29	40	19	19	22	30	14	49
Sr, ppm	164	175	186	227	125	83	67	86	345
Y, ppm	23	29	41	46	44	45	46	19	24
Zr, ppm	140	147	183	186	185	190	176	82	129
Nb, ppm	4.63	4.47	5.03	5.93	5.10	5.05	6.12	1.77	3.46
Mo, ppm	7.27	2.31	0.54	3.91	6.30	13.53	9.32	3.80	2.90
Sb, ppm	1013	149	90	694	1142	2390	1614	337	174
Cs, ppm	34	37	37	45	21	13	18	26	46
Ba, ppm	340	235	280	218	147	145	160	227	307



**Рис. 2.** Диаграмма [Nesbitt, Young, 1984], показывающая тренды выветривания пород (построена по данным ААС).  
**Fig. 2.** Diagram showing trends in rock weathering [Nesbitt, Young, 1984] (plotted using AAS data).

границы, выделенные по минеральному составу, но при этом кластерный анализ показал, что эти слои периодически чередуются друг с другом. Средний состав химических элементов, характеризующий каждый из кластеров, представлен в табл. 2.

Кластеры отличаются друг от друга содержанием химических элементов и разбросом значений концентрации относительно среднего по разрезу. Резко выделяются мышьяковый горизонт и слои с повышенной концентрацией кальция. Тефровый горизонт С5 выделяется повышенными значениями Ti, Mn, Y, Fe. Выделяется и антимонитовый горизонт, который характеризуется повышенными значениями Mo, Ti и минимальными концентрациями Cs.

Для уточнения различий между глинистым материалом, преимущественно слагающим донные отложения, и слоями, сложенными преимущественно пирокластическим материалом, авторы воспользовались диаграммой [Nesbitt, Young, 1984] (рис. 2). Данная диаграмма отчетливо демонстрирует тренд выветривания, начинающийся от пород основного состава. На диаграмме осадочные слои разделились на два кластера. Точки состава малочисленного кластера (слои 2, 3.1, 3, 6) смещены к вершине  $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$ . Слои 3 и 3.1 характеризуются повышенным содержанием минералов Ca – кальцита и гипса, что, очевидно, может смещать точки на диаграмме. Однако в слоях 2 (верхний пирокластический горизонт) и 6 повышенных содержаний Ca, по данным сканирования РФА-СИ, не установлено. Вероятнее всего, расхождения связаны с тем, что ширина пучка синхротронного излучения составляет не более 5 мм, а пробы для ААС анализа, по данным которого построена диаграмма, отбирались из полного объема слоя. Следовательно, в слоях 2 и 6 возможно присутствие гипса, что подтверждается данными СЭМ [Kirichenko

et al., 2019]. Пирокластические слои оказываются наименее измененными в обеих группах, выделяющихся на диаграмме  $\text{Ca}+\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кластерный анализ, проведенный для химических элементов, исследуемых РФА-СИ, в большинстве случаев подтвердил границы слоев, которые были выделены на основании минералогического анализа.

На основании кластерного анализа установлено более сложное строение слоев 6, 6.1.

По данным СЭМ установлен сложный минералогический состав колонки донных отложений, установлена приповерхностная минерализация (сурьмяно-мышьякового типа), выделены пирокластические горизонты, что также подтверждается данными РФА-СИ.

Пирокластические горизонты выделяются по минеральному составу и отличаются по соотношению  $\text{Ca}+\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  минимальной степенью гидротермального изменения. Если верхний пирокластический горизонт, по результатам кластерного анализа, слабоотличим от вмещающего материала донных отложений, то второй пирокластический горизонт, на глубине 23–26 см, отчетливо выделяется повышенными средними содержаниями Ti, Mn, Sr, Fe, Y, Cs, Zr.

Обработка данных РФА-СИ кластерным анализом помогает уточнить сложную структуру донных отложений, но в некоторых случаях в связи с особенностями метода (сканирование проходит тонкой линией с размерами  $1 \times 5$  мм) могут возникнуть ошибки в распознавании различных неоднородных по составу горизонтов. Рекомендуется применять совокупность минералогических, физических и статистических методов для установления истинной слоистой структуры разреза.

## 6. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

## 7. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

## 8. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Badrudin M., 1994. Kelut Volcano Monitoring: Hazards, Mitigation, Changes in Water Chemistry Prior to the 1990 Eruption. *Geochemical Journal* 28 (3), 233–241. <https://doi.org/10.2343/geochemj.28.233>.

Braitseva O.A., Florensky I.V., Ponomareva V.V., Litsova S.N., 1985. History of the Activity of Kikhpinych Volcano in the Holocene. *Volcanology and Seismology* 6, 3–19 (in Russian) [Брайцева О.А., Флоренский И.В., Пономарева В.В., Литасова С.Н. История активности вулкана Кихпинич в голоцене // Вулканология и сейсмология. 1985. № 6. С. 3–19].

Brown T.J., Peart J.A., 1973. Protozoa from Blue Lake, Raoul Island (Note). *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 7 (1–2), 171–178. <https://doi.org/10.1080/00288330.1973.9515464>.

Bychkov A.Yu., 2009. Geochemical Model of Modern Ore Formation in the Uzon Caldera (Kamchatka). GEOS, Moscow, 124 p. (in Russian) [Бычков А.Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). М.: ГЕОС, 2009. 124 с.].

Caudron C., Ohba T., Capaccioni B., 2017. Geochemistry and Geophysics of Active Volcanic Lakes: an Introduction. *Geological Society of London Special Publications* 437, 1–8. <https://doi.org/10.1144/SP437.18>.

Christenson B., Németh K., Rouwet D., TassiJean F., Vandemeulebrouck J., Varekamp J.C., 2015. Volcanic Lakes. In: D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck (Eds), *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1–20. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_1).

Christenson B.W., Wood C.P., 1993. Evolution of a Vent-Hosted Hydrothermal System beneath Ruapehu Crater Lake, New Zealand. *Bulletin of Volcanology* 55, 547–565. <https://doi.org/10.1007/BF00301808>.

Dar'in A.V., Zolotarev K.V., Kalugin I.A., Maksimova N.V., 2003. Application of the XRF-SR Method to Determine the Microelement Composition of the Bottom Sediments of the Lake. Khubsugul (Mongolia). Search for Geochemical Indicators of Sedimentation and Paleoclimate Variations in the Baikal Rift Zone. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 12, 45–48 (in Russian) [Дар'ин А.В., Золотарев К.В., Калугин И.А.,

Максимова Н.В. Применение метода РФА СИ для определения микроэлементного состава донных осадков оз. Хубсугул (Монголия). Поиск геохимических индикаторов осадконакопления и вариаций палеоклимата в Байкальской рифтовой зоне // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 12. С. 45–48].

Delmelle P., Bernard A., 1994. Geochemistry, Mineralogy and Chemical Modeling of the Acid Crater Lake of Kawah Ijen Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (11), 2445–2460. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90023-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90023-X).

Giggenbach W.F., 1976. Geothermal Ice Caves on Mt Erebus, Ross Island, Antarctica. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 19 (3), 365–372. <https://doi.org/10.1080/00288306.1976.10423566>.

Giggenbach W.F., Glover R.B., 1975. The Use of Chemical Indicators in the Surveillance of Volcanic Activity Affecting the Crater Lake on Mt Ruapehu, New Zealand. *Bulletin Volcanologique* 39, 70–81. <https://doi.org/10.1007/BF02596947>.

Giggenbach W.F., Gonfiantini R., Jangi B.L., Truesdell A.H., 1983. Isotopic and Chemical Composition of Parbati Valley Geothermal Discharges, North-West Himalaya, India. *Geothermics* 12 (2–3), 199–222. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(83\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0375-6505(83)90030-5).

Grindley G.W., Harris W.F., Steiner A., 1965. The Geology, Structure, and Exploitation of the Wairakei Geothermal Field, Taupo, New Zealand. *Bulletin*. Vol. 75. New Zealand Geological Survey, Wellington, New Zealand, 130 p.

Karpov G.A., Pavlov A.L., 1976. Uzon Geyser Hydrothermal Ore-Forming System of Kamchatka. *Physico-Chemical Sketch. Proceedings of the Institute of Geology and Geophysics of the USSR Academy of Sciences*. Vol. 317. Nauka, Novosibirsk, 86 p. (in Russian) [Карпов Г.А., Павлов А.Л., Узон-гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки: Физико-химический очерк // Труды ИГиГ АН СССР. Новосибирск: Наука, 1976. Вып. 317. 86 с.].

Kirichenko I.S., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobrezov N.L., Belyanin D.K., Miroshnichenko L.V., 2019. Modern Mineral Formation in the Thermal Lake Fumarolnoe (Uzon Caldera, Kamchatka) as a Key to Paleoreconstruction. *Geology of Ore Deposits* 61, 747–755. <https://doi.org/10.1134/S1075701519080063>.

Marchetto A., Ariztegui D., Brauer A., Lami A., Mercuri A.-M., Sadori L., Vigliotti L., Wulf S., Guilizzoni P., 2015. Volcanic Lake Sediments as Sensitive Archives of Climate and Environmental Change. In: D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck (Eds), *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 379–399. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_17).

Martín-Puertas C., Valero-Garcés B.L., Brauer A., Mata M.P., Delgado-Huertas A., Dulski P., 2009. The Iberian–Roman Humid Period (2600–1600 cal yr BP) in the Zoñar Lake Varve Record (Andalucía, Southern Spain). *Quaternary Research* 71 (2), 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2008.10.004>.

Mastin L.G., Witter J.B., 2000. The Hazards of Eruptions through Lakes and Seawater. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97 (1–4), 195–214. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(99\)00174-2](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00174-2).

Mercedes-Martín R., Ayora C., Tritlla J., Sánchez-Román M., 2019. The Hydrochemical Evolution of Alkaline Volcanic Lakes: A Model to Underst, the South Atlantic Pre-salt Mineral Assemblages. *Earth-Science Reviews* 198, 102938. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102938>.

Mercedes-Martín R., Brasier A.T., Rogerson M., Reijmer J.J., Vonhof H., Pedley M., 2017. A Depositional Model for Spherulitic Carbonates Associated with Alkaline, Volcanic Lakes. *Marine and Petroleum Geology* 86, 168–191. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.05.032>.

Naboko S.I. (Ed.), 1974. *Volcanism, Hydrothermal Process and Ore Formation*. Nedra, Moscow, 264 p. (in Russian) [Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование / Ред. С.И. Набоко. М.: Недра, 1974. 264 с.].

Nesbitt H.W., Young G.M., 1984. Prediction of Some Weathering Trends of Plutonic and Volcanic Rocks Based on Thermodynamic and Kinetic Considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (7), 1523–1534. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90408-3).

Peti L., Gadd P.S., Hopkins J.L., Augustinus P.C., 2020. Itrax  $\mu$ -XRF Core Scanning for Rapid Tephrostratigraphic Analysis: A Case Study from the Auckl, Volcanic Field Maar Lakes.

*Journal of Quaternary Science* 35 (1–2), 54–65. <https://doi.org/10.1002/jqs.3133>.

Phedorin M.A., Goldberg E.L., 2005. Prediction of Absolute Concentrations of Elements from SR XRF Scan Measurements of Natural Wet Sediments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 543 (1), 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.240>.

Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A. et al., 2016. Synchrotron Radiation Research and Application at VEPP-4. *Physics Procedia* 84, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>.

Shinohara H., Yoshikawa S., Miyabuchi Y., 2015. Degassing Activity of a Volcanic Crater Lake: Volcanic Plume Measurements at the Yudamari Crater Lake, Aso Volcano, Japan. In: D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck (Eds), *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 201–217. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_8).

Varekamp J.C., 2015. The Chemical Composition and Evolution of Volcanic Lakes. In: D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck (Eds), *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 93–123. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_4).