

## Работы молодых ученых

УДК 553.065.3

### МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСАДКОВ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ОСТРОВОВ КУНАШИР, КЕТОЙ, УШИШИР, ШИАШКОТАН (КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА)

© 2018 К.В. Тарасов, О.М. Топчиева, М.А. Назарова

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006,  
e-mail: belfast@ksnet.ru*

Изучены минералого-геохимические особенности осадков термальных источников Курильских островов Кунашир, Кетой, Ушишир и Шиашкотан. Выявлены условия образования гидротермальных минералов, формирующих осадки, в которых отмечены повышенные содержания As, Ba, Sr, Pb, Cu.

*Ключевые слова: осадки, Курильские острова, термальные источники, минеральный состав.*

#### ВВЕДЕНИЕ

В ходе полевых работ в 2015–2016 гг. (Курильская ..., 2016) одним из авторов были отобраны образцы осадков гидротермальных источников Верхне-Докторских и Столбовских на о. Кунашир, руч. Горчичного на о. Кетой, термального поля о. Янкича (о-ва Ушишир) и Дробных и Башмачных на о. Шиашкотан (рис. 1).

Геологическое строение этих островов изучались различными авторами (Авдейко и др., 1992; Горшков, 1967; Геология ..., 1964; Евсеев и др., 2001; Ковтунович и др., 2002; Федорченко и др., 1989). Результаты исследований термальных источников и их осадков на о. Кунашир описаны в работах (Зотов, 1970; Ковтунович и др., 2002; Лебедев и др., 1980; Мархинин, 1959, 1977; Набоко, 1959, 1974; Чешко, 1994; Чудаев, 2003; Жарков, 2014).

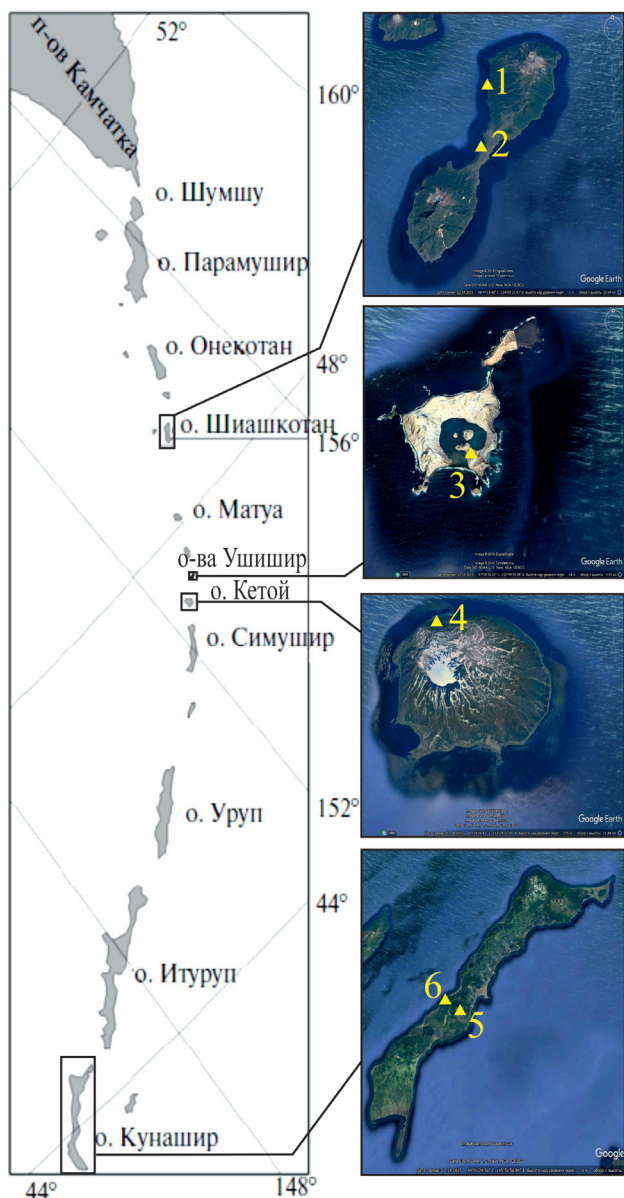
Источники о. Янкича (о-ва Ушишир) исследованы Г.М. Гавриленко (1983), В.Ф. Евсеевым с соавторами (2001) и Ю.А. Тараном с соавторами (1993). Дробные, Башмачные источники о. Шиашкотан изучены в работах (Евсеев и др., 2001; Калачева и др. 2014; Стратула, 1968<sup>1</sup>).

Источники в русле ручья Горчичного (о. Кетой), были исследованы Е.К. Мархониным (1966). В работе (Гавриленко, 1997) приведены результаты исследований гранулометрического и химического состава донных осадков о-ов Ушишир. Минеральный и химический состав осадков некоторых термальных источников о-ов Кунашир, Кетой, Ушишир, Шиашкотан были изучены нами (Тарасов, Топчиева, 2017а, 2017б). Однако детальные минералого-химические исследования гидротермальных осадков были проведены только на Кунашире. Гидротермальные осадки о-ов Кетой, Ушишир и Шиашкотан до настоящего времени оставались малоисследованными. Цель нашей работы изучить минеральный состав осадков, отобранных во время полевых работ 2015–2016 гг., физико-химические условия их образования и закономерности накопления в них химических элементов.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы осадков термальных полей и русел гидротермальных источников были отобраны в герметичные пластиковые пакеты. Для обеспечения чистоты анализа отбирались визуально однородные отложения.

<sup>1</sup> Стратула Д.С. Вулканы острова Шиашкотан и проблемы вулканических рядов. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии СО АН СССР, 1968. 308 с.



**Рис. 1.** Схематическая карта района проведения работ: 1 — источники Башмачные (о. Шиащкотан); 2 — источники Дробные (о. Шиащкотан); 3 — термальное поле на о. Янкича (о-ва Ушишир); 4 — руч. Горчишный (о. Кетой); 5 — источники Верхне-Докторские (о. Кунашир); 6 — источники Столбовские (о. Кунашир).

Пробоподготовка и изучение образцов производились в Институте вулканологии и сейсмологии (ИВиС) ДВО РАН. Использовалось оборудование Аналитического центра ИВиС ДВО РАН.

Для определения элементного состава образцы были высушены до воздушно-сухого состояния и истерты в агатовой ступке. Химический состав вещества был проанализирован методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФА) на приборе S4 PIONEER (Германия).

Минеральный состав осадков определялся методами рентгеновской дифрактометрии и

инфракрасной спектроскопии. Дифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 MAXima Shimadzu (Япония). Режим съемки: излучение  $\text{Cu}_{K\alpha}$ , в интервале углов  $4-70^\circ 2\theta$ , напряжение 30 кВ, ток 30 мА, запись в режиме непрерывного сканирования. Скорость сканирования 4 град/мин, шаг сканирования  $0.1^\circ 2\theta$ . Использовалась система поликапиллярной оптики. Идентификация исследуемых образцов выполнялась сравнением полученных рефлексов с эталонными дифрактограммами базы данных (PDF-2).

Инфракрасные спектры поглощения записывались с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра IRAffinity-1, Shimadzu (Япония).

Препараты для съемки инфракрасных (ИК) спектров готовились путем растирания образца с бромидом калия (спектрально чистым) в агатовой ступке и прессованием в таблетки ручным мини-прессом. ИК-спектры снимались в интервале волновых чисел  $400-4000\text{ см}^{-1}$ , с разрешением  $16\text{ см}^{-1}$ , число сканов 45.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Верхне-Докторские источники* (о. Кунашир) представлены немногочисленными выходами термальной воды в верхнем течении ручья Лечебного (рис. 1). Изученный образец осадка (ВД-5) взят из небольшого искусственного водоема, примерно метр в диаметре, созданного в месте слияния источника и основного потока ручья. На бортах этого водоема осадок формирует натечные образования, принимающие форму плотных многослойных корок ржавого охристого цвета. Исследования осадка показали, что он представляет собой смесь минералов опала и ярозита с повышенным содержанием мышьяка, бария и свинца (табл. 1).

*Столбовские источники* на острове Кунашир располагаются недалеко от мыса Столбчатого в глубине острова (рис. 1). В местах выхода термальных вод формируются травертиновые купола (рис. 2а), откуда отобран образец К-1. Данный образец представлен кальцитом с высоким содержанием стронция (табл. 1).

Изученные образцы с острова Кетой взяты из горячих источников ручья Горчишного, стекающего с северного склона острова. Образцы R-2 и R-3 отобраны в нижнем течении ручья из источника с мощными отложениями арагонита (рис. 2б). Осадок (R-2) отлагался в виде неплотной массы в месте выхода термальной воды на поверхность. Этот осадок аккумулировался на поверхности плотной корки (R-3) на дне русла. Оба образца представлены арагонитом. Выше по



**Таблица 1.** Минеральный состав и содержание химических элементов (г/т) в изученных осадках

Острова	Источники	Номер образца	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (вес. %)	As	Sr	Ba	Cu	Pb	Минералы осадков
Кунашир	Верхне-Докторские	ВД-5	49.2	10656	95	3542	75	4774	Ярозит, опал
	Столбовские	К-1	0.2	25	787	0	22	7	Кальцит
Кетой	Ручей Горчичный	R-2	1.02	0	5420	68	57	0.55	Арагонит
		R-3	0.12	0	5864	48	45	0.56	Арагонит
		R-8	5.20	18	873	20	36	2.29	Смектит, арагонит
Ушишир	Термальное поле о. Янкича	R-10	0.73	698	487	187	59	6.63	Сера, кварц, опал, натровый алунит
		R-12	0.097	83	1021	63	36	0.91	Гипс
		R-15	1.81	175	43	2175	42	5.39	Кристобалит, кварц, алунит
Шиашкотан	Дробные	R-17	45.90	64465	522	246	2389	1.24	Железистый аллофан
	Башмачные	R-24	11.0	6831	171	257	13	5.07	Опал с примесью железистого аллофана

Аналитики: Н.Ю. Курносова, В.М. Рагулина (ИВиС ДВО РАН).



**Рис. 2.** Травертиновые купола Столбовских источников, о. Кунашир (а); арагонитовый плащ на источнике руч. Горчичного, о. Кетой (б); арагонитовая корка в русле источника у руч. Горчичного, о. Кетой (в); корки аллофана на Дробных источниках, о. Шиашкотан (г).

течению ручья расположена группа термальных источников, проявляющихся на крутом борту ручья, на высоте примерно 1 м. Борт ручья в этом месте сложен гидротермально-измененными породами, состоящими из каолинита и смектита. Руло потока из термального источника, впадающего в ручей Горчичный, выслано осадком белого цвета (рис. 2в). Анализ образца этого осадка (R-8) показал, что это арагонит с примесью смектита. Все три образца характеризуются повышенным содержанием стронция (табл. 1)

*Термальное поле на острове Янкича* (рис. 1, о-ва Ушишир) можно разделить на два участка. На южном участке выделяются несколько кипящих котлов разного размера, на дне которых наблюдаются выходы газа. Северный участок поля приподнят относительно основного и характеризуется меньшей обводненностью и более активной фумарольной деятельностью. Гидротермальное поле оконтуривает зона сухих прогретых грунтов, в которой обнаруживаются небольшие фумаролы. Образец R-10 отобран со дна неглубокого кипящего котла с множественными выходами газа. Осадок представлен различными минералами — кварц, сера и опал с примесью натроалунита и алунита, характеризуется относительно высокими содержаниями мышьяка и стронция (табл. 1). Образец гипса (R-12) отобран на краю того же котла, где субстратом для его роста служили остатки растительности. Химический анализ пробы показал высокое содержание мышьяка (табл. 1). Также, на сухом участке в южной части поля сделана закопашка, откуда, с глубины 25 см взят образец гидротермально-измененной глинистой породы (R-15). По результатам анализов, образец R-15 представлен смесью кристобалита, кварца, опала и алунита с повышенным содержанием бария и стронция (табл. 1).

*Дробные источники* расположены на западном побережье перешейка Макарова на острове Шиашкотан (рис. 1). Здесь термальная вода просачивается из трещин в скальных породах, слагающих побережье, собираясь в потоки до 50 см шириной, впадающие в Охотское море. Отобранные здесь минеральные образования отлагаются в руслах стока термальной воды в виде налета скрытокристаллической массы характерного «ржавого» цвета, иногда скапливаясь в корки толщиной до двух сантиметров (рис. 2е). По результатам РФА и ИК-спектроскопии образец с источников Дробных представлен аллофаном с высоким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , As, Sr, Cu (табл. 1).

*Башмачные источники* находятся на северо-западном побережье о. Шиашкотан (рис. 1). Характер разгрузки термальных вод и механизм осадконакопления здесь во многом схожи с таковыми на источниках Дробных. Однако, осадок с источников Башмачных более плотный,

представлен опалом с примесью железистого аллофана. В нем выявлена повышенная концентрация мышьяка (табл. 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Дифрактограммы (рис. 3а–ж) имеют узкие и высокие пики по интенсивности сигнала, что говорит о хорошей кристаллизации.

На дифрактограмме образца осадка Верхне-Докторских источников на о. Кунашир (рис. 3а) основные рефлексы отнесены к минералу ярозит ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ). Основные дифракционные линии:  $d(I)$ : 5.94 (16); 5.71 (20); 5.09 (43); 3.65 (11); 3.08 (100); 2.97 (11); 2.86 (38); 2.28 (39); 1.97 (31); 1.82 (28); 1.53 (15); 1.50 (24). Рефлексы  $d(I)$ : 4.08 (17); 2.54 (35) отнесены к опалу.

На дифрактограмме (рис. 3б) видно, что образец R12–15 (о. Янкича) представлен гипсом ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Основные линии  $d(I)$ : 7.59 (100); 4.77 (11); 3.79 (33); 3.062 (19).

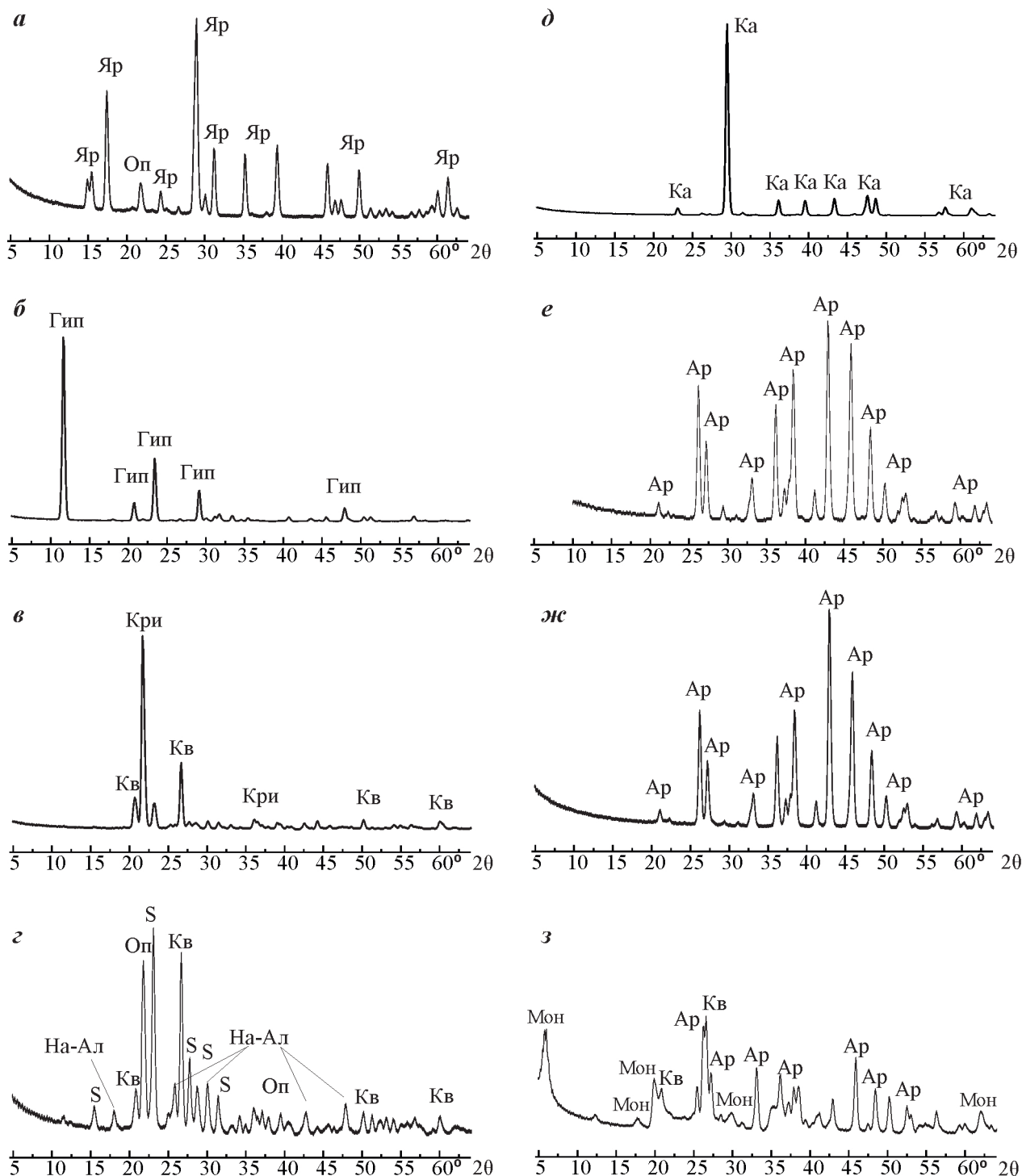
На дифрактограмме (рис. 3в) образца осадка с сухого участка на термальном поле о. Янкича основные рефлексы принадлежат кристобалиту и кварцу. Наиболее интенсивные линии  $d(I)$ : 4.28 (18); 4.08 (100); 3.83 (15); 3.34 (34). Методом инфракрасной спектроскопии в образце определен алунит.

На дифрактограмме (рис. 3г) образца осадка из кипящего котла на термальном поле о. Янкича видно, что основными фазами являются  $\alpha$ -сера,  $\alpha$ -кварц и опал. Наиболее интенсивные линии  $d(I)$ : 5.72 (11); 4.26 (20); 4.07 (90); 3.84 (100); 3.45 (23); 3.34 (89); 3.21 (35); 3.10 (22); 2.97 (24); 2.18 (18); 2.47 (13); 2.42 (10); 2.28 (10); 2.11 (11); 1.89 (15); 1.81 (10); 1.54 (10). Натроалунит в образце определен методом инфракрасной спектроскопии и содержится в меньшем количестве.

На дифрактограмме (рис. 3д) образца K-1-15 (Столбовские источники) (о. Кунашир) все рефлексы отнесены к кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ). Основные дифрактометрические линии  $d(I)$ : 3.84 (4); 3.02 (100); 2.49 (8); 2.28 (8); 2.09 (9); 1.91 (10); 1.87 (10).

На дифрактограммах (рис. 3е, ж) образцов R2-16 и R3-16 (руч. Горчичный, о. Кетой) видно, что они аналогичны по минеральному составу. Все интенсивные характеристические рефлексы отнесены к арагониту ( $\text{CaCO}_3$ ): 3.39 (67); 3.27 (38); 2.70 (19); 2.48 (53); 2.40 (16); 2.37 (18); 2.33 (69); 2.18 (15); 2.10 (100); 1.97 (89); 1.87 (46); 1.81 (18); 1.55 (10); 1.40 (20).

На дифрактограмме (рис. 3з) образца R8-16 (руч. Горчичный, о. Кетой) пики широкие и малоинтенсивные, что характерно для глинистых минералов. Определены следующие минеральные фазы: кварц, арагонит, минералы группы смектита. Основные линии  $d(I)$ : 15.05 (53);



**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов: Верхне-Докторские источники (а); источники о. Янкича (б-г); Столбовские источники (д); источники о. Кетой (е-з). Условные обозначения: Яр — ярозит; На-Ал — натроалунит; Кв — кварц; Оп — опал; S — сера; Кри — кристобалит; Гип — гипс; Ка — кальцит; Ар — арагонит; Мон — группа монтмориллонита, смектит.

4.45 (42); 4.26 (31); 3.50 (30); 3.36 (100); 3.27 (42); 2.70 (50); 2.54 (22); 2.48 (47); 2.42 (24); 2.37 (34); 2.33 (38); 2.19 (15); 2.10 (25); 1.97 (59); 1.87 (37); 1.81 (31); 1.73 (22); 1.63 (18); 1.49 (21).

Образцы осадка источников Дробных (R-17-16) и Башмачных (R-24-16) на о. Шиашкотан, рентгеноаморфны — дифрактограммы имеют широкое гало в диапазоне углов от 15° до 40° 2θ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для установления фазового состава рентгеноаморфных образцов, с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра IRAffinity-1, были получены спектры (рис. 4) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup>. На спектрах погло-



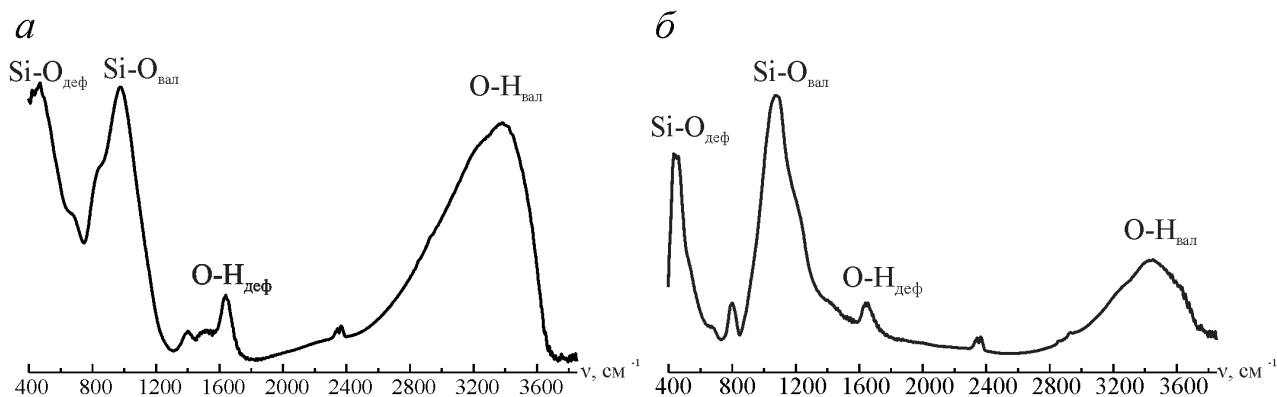


Рис. 4. Инфракрасные спектры образцов: Дробные источники (а); Башмачные источники (б).

щения интенсивные полосы, располагающиеся в областях волновых чисел 400–600; 900–1200  $\text{см}^{-1}$ , относятся к Si-O-связям деформационных и валентных колебаний, соответственно. Следующие интенсивные линии в диапазонах волновых чисел 1500–1700 и 3000–3700  $\text{см}^{-1}$  относятся к области колебаний молекул воды и гидроксильных групп. Наличие в образцах нескольких минеральных фаз приводит к наложению нескольких инфракрасных спектров, но в силу свойства аддитивности спектров можно выделить входящие компоненты. Проявляется это появлением «плеч» и увеличением ширины характеристических пиков. Нахождение полос поглощения в областях волновых чисел 350–400; 400–550; 780–900  $\text{см}^{-1}$  позволяет отнести их к ионной группе арсенатов  $\text{AsO}_4$ , что подтверждается химическим анализом изученных образцов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указано в работе (Набоко, 1959), источники поступления химических элементов в осадки гидротермальных систем и гидротермальные породы могут быть различны: взаимодействие термальных вод с коренными породами; взаимодействие термальных вод с вулканическими флюидами; смешение термальных вод с морской водой. Наиболее важную роль играют термальные воды, которые выступают основным источником и транспортом элементов.

С целью выявления условий образования гидротермальных минералов, были изучены физико-химические параметры вод источников (табл. 2).

Осадок, отобранный на **Верхне-Докторских источниках** (ВД-5, о. Кунашир), представлен смесью опала и ярозита. Условия образования этих минералов следующие:

*Опал* ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) образуется в широком диапазоне pH, из пересыщенных растворов при охлаждении (pH = 2.92, 52°C), замещает компоненты первичных пород (Главные ..., 2009).

*Ярозит* ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) образуется в кислой среде (pH < 3). Осаждение ярозита из воды обусловлено окислением  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  под действием кислорода воздуха (Главные ..., 2009).

Осадки обогащены мышьяком, барием и свинцом. Повышенное содержание мышьяка фиксируются и в термальной воде (1.5 мг/л). Содержание мышьяка в кислых водах (pH ≤ 4,  $E_h = 650-100$ ) часто повышены (Набоко, 1974). Физико-химические параметры Верхне-Докторских источников соответствуют этим условиям — pH = 2.92;  $E_h = 257$  (табл. 2).

Так как Верхне-Докторские источники являются частью гидротермальной системы действующего вулкана Менделеева (Лебедев и др., 1980), мышьяк может привноситься в термальные воды и, впоследствии, в осадки, в процессе газового переноса.

Соединения мышьяка летучи при высоких температурах, он не накапливается в водах гидротермальных источников с активной фумарольной деятельностью ( $T > 100^\circ\text{C}$ ) (Зеленский, 2003). В таких условиях мышьяк в большей степени рассеивается в атмосфере, в меньшей — осаждается около устьев фумарол или переходит в поровые растворы самих водоемов (Зеленский, 2003). В то же время в местах, где присутствует разгрузка термальных вод без высокотемпературной газовой составляющей, соединения мышьяка остаются в воде, и в дальнейшем осаждаются в виде мышьяковистого осадка, как в случае Верхне-Докторских источников.

Также немаловажным фактором является минеральный состав осадка. Известно, что мышьяк интенсивно осаждается в присутствии железистых минералов (ярозит). Многочисленные исследования показали, что оксиды железа обладают высокой адсорбционной способностью для мышьяка как в форме арсената, так и арсенита (Путилина и др., 2011).

Содержание стронция и бария в водах Верхне-Докторских источников фоновое (Sr — 0.18 мг/л, Ba — 0.12 мг/л). Однако в осадках наблюдается повышенное содержание бария (3542 г/т).

**Таблица 2.** Физико-химические параметры и содержание (мкг/л) микроэлементов в водах изучаемых термальных источников.

Острова	Источники	Номер образца	pH	T°C	$E_h$	As	Sr	Ba	Cu	Pb
Кунашир	Верхне-Докторские	ВД-5	2.92	52	257	1519	179	125	0.12	158
	Столбовские	К-1	6.05	78	63	11	1067	88	0.46	0.53
Кетой	Ручей Горчичный	R-2	7.39	81	-22	<C <sub>min</sub>	6690	<C <sub>min</sub>	<C <sub>min</sub>	<C <sub>min</sub>
		R-3								
		R-8	7.68	99.4	-42	4.1	1136	32	4.4	2.9
Янкича (Ушишир)	Термальное поле	R-10	4.07	97	192	1004	9821	555	<C <sub>min</sub>	7.0
Шиашкотан	Дробные	R-17	6.33	55.7	44	770	2659	95	<C <sub>min</sub>	5.5
	Башмачные	R-24	6.66	66.8	24	2209	2731	161	3.4	5.6

Аналитики: Н.Ю. Курносова, В.М. Рагулина (ИВиС ДВО РАН).

Это связано с тем, что барий выщелачивается из коренных пород (андезит), в которых содержится значительное его количество (Мартынов, 2011). Фоновые содержания стронция в осадках, вероятно, связаны, с их минеральным составом, поскольку Sr часто замещает Ca или осаждается в виде карбоната, и поэтому в них он не накапливается (Бетехтин, 1950).

Свинец — один из рудных элементов, который часто присутствует в термальных водах источников (Пампура, Сандмирова, 1991). Свинец мигрирует в кислых средах, в окислительной и слабо восстановительной обстановках, растворимость его соединений достаточно высокая и возрастает с увеличением температуры. Содержание свинца в термальной воде и осадках повышенное относительно других изученных нами источников и составляет 0.16 мг/л и 4774 г/т, соответственно.

На **Столбовских источниках** (рис. 1, о. Кунашир) изученный осадок (К-1) представлен кальцитом (CaCO<sub>3</sub>), формируется в условиях высокого содержания CO<sub>2</sub> (Главные ..., 2009), pH = 6.05, при температуре 78°C (табл. 2).

В кальците отмечается повышенное содержание стронция (787 г/т), в термальных водах содержание Sr — 1.07 мг/л. Эти источники связаны со свитой, сложенной андезитами и дацитами, в которых содержится значительное количество стронция (Федорченко и др., 1989). По-видимому, стронций здесь выщелачивается из коренных горных пород, мигрирует с термальными водами и отлагается в осадке (Пампура, Сандмирова, 1991). Небольшая разница в размерах ионных радиусов Sr и Ca обуславливает возможность замещения кальция стронцием, с образованием твердых растворов их карбонатов. Кроме того, оба элемента являются аналогами по подгруппе (IIa), следовательно, их химические свойства близки — это означает, что температура и pH не оказывают сильного влияния на процесс замещения.

На **ручье Горчичном** на о. Кетой (рис. 1) осадки представлены минералами арагонита (R-2, 3) каолинита, смектита, кварца, опала, аллофана (R-8). Однако во всех образцах, кроме образцов арагонита, содержания химических элементов не превышают средних значений в коренных породах (Федорченко и др., 1989). Все пробы арагонита характеризуются повышенным содержанием стронция (табл. 1). В термальной воде ручья Горчичного также отмечается высокое содержание стронция.

*Арагонит* одна из природных модификаций CaCO<sub>3</sub>, отлагается в виде натечных образований. Образуется при низких температурах (50–80°C) (Годовиков, 1975).

Вероятно, высокие содержания стронция в образцах R-2 и R-3 связаны с тем, что они представлены чистым, практически без примесей, арагонитом. Стронций частично замещает кальций, в результате чего образуются твердые растворы карбонатов Ca и Sr (в данном случае арагонит со стронцианитом) (Пампура, Сандмирова, 1991). В пробе R-8, содержащей примесь смектита, количество стронция намного меньше, чем в чистом арагоните. Наиболее вероятно, что стронций привносится в осадки и гидротермальные породы ручья Горчичного из коренных пород (андезиобазальты и андезиты) (Горшков, 1967).

На источниках **термального поля о. Янкича** (рис. 1) отобраны образцы (R-10, 12, 15), представленные характерной для термальных полей полиминеральной ассоциацией серы, кварца, опала, натроалунита, алунита и кристобалита. Кроме того, здесь отобран образец гипса (R-12). Рассмотрим подробнее условия образования этих минералов.

*Сера* формируется в отложениях горячих источников, в кислой и окислительной среде (pH = 4.07,  $E_h$  = 192) при температуре 97°C (Главные ..., 2009).

*Опал* (SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O) образуется в широком диапазоне pH, из пересыщенных растворов при

охлаждении ( $pH = 4.07$ ,  $97^\circ C$ ), замещает компоненты первичных пород (Главные ..., 2009).

*Алунит* ( $KAl_3(SO_4)(OH)_6$ ) замещает плагиоклаз и основную массу коренных горных пород в условиях кислой среды ( $pH < 4.5$ ) в широком диапазоне температур (Главные ..., 2009).

*Натроалунит* ( $NaAl_3(SO_4)(OH)_6$ ) является разновидностью алунита, поскольку очень часто  $K^+$  замещается  $Na^+$  (Бетехтин, 1950). Образуется при температуре  $97^\circ C$  и  $pH < 4.5$  (табл. 2).

*Гипс* ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), формируется в кислой среде при температуре  $< 120^\circ C$ , кристаллизуясь из сульфатных растворов (Главные ..., 2009).

*Кварц* ( $SiO_2$ ) замещает почти все породы, образуется в кислых и нейтральных условиях, в широком диапазоне температур. Наиболее распространен в проницаемых зонах при  $t = 100^\circ C$  (Главные ..., 2009).

*Кристобалит* минерал, являющийся полиморфной модификацией кварца ( $SiO_2$ ), замещает компоненты коренных пород. Разрушение первичного кристобалита часто является результатом раннего воздействия прогрессирующих низкотемпературных гидротермальных изменений. Формируется в кислых или нейтральных условиях, но чаще в кислых при температуре  $< 200^\circ C$  (Главные ..., 2009).

В осадке и термальных водах выявлены содержания мышьяка, стронция и бария (табл. 1, 2). Мышьяк может привноситься в термальные источники с морской водой, поскольку источники о. Янкича располагаются на побережье острова. Фоновые значения мышьяка в морской воде составляют  $0.02$  мг/л, однако, с течением времени, он может накапливаться в термальных водах (Путилина и др., 2011). Также возможен газовый перенос мышьяка в термальные воды, поскольку в районе гидротермальной системы присутствует фумарольная активность.

Стронций, скорее всего, как и в предыдущих случаях, выщелачивается из андезитовых пород, которые являются вмещающими для источников о. Янкича (Федорченко и др., 1989). В глинистых минералах стронций аккумулируется в межплоскостном пространстве филлосиликатов (смектит), а в алуните занимает позиции Na и K в кристаллической решетке (Chan-No Jeong et al., 1996). В гипсе, стронций, вероятно, замещает кальций.

Барий, возможно, также, привнесен из коренных пород термальной водой (Федорченко и др., 1989).

На **источниках Дробных** (рис. 1) осадок (R-17) формируется в виде железистого аллофана (рис. 4а).

*Аллофан* ( $Al_2SiO_5 \cdot nH_2O$ ) образуется при низкой температуре ( $55^\circ C$ ), в слабокислой или около нейтральной среде ( $pH = 6.33$ ). Встречается в виде

корочек, напоминающих гиалит (бесцветная разновидность обычного опала, иногда прозрачная, как стекло) (Главные ..., 2009).

В осадке фиксируется высокое содержание мышьяка, стронция и меди (табл. 1). Такое высокое содержание мышьяка можно объяснить, в первую очередь, минеральным составом осадка. Как и в случае Верхне-Докторских источников, мышьяк осаждается в больших количествах из-за повышенного содержания оксида железа. Кроме того, мышьяк может привноситься с морской водой, поскольку источники Дробные находятся на береговой линии о. Шиашкотан и периодически затопляются.

В изученном образце, стронций, вероятно, осаждается в виде карбоната. О наличии карбонатов свидетельствует полоса  $\sim 1400$   $cm^{-1}$  на дифрактограмме, соответствующая колебаниям  $\nu(CO_3^{2-})$  (Alia et al., 1997). Стронций, вероятно, привносится с термальной водой из коренных пород (андезибазальт, андезит).

Тот факт, что термальные воды содержат лишь небольшие количества меди, а в осадках выявлены довольно значительные ее количества, в настоящее время не имеет четкого объяснения и требует более детального изучения.

Осадок **источников Башмачных** (рис. 1) (R-24) представлен опалом с примесью железистого аллофана (рис. 4б). Условия образования следующие:

*Опал* ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) образуется в широком диапазоне pH, из пересыщенных растворов при охлаждении ( $pH = 6.66$ ,  $66^\circ C$ ; табл. 2), замещает компоненты первичных пород (Главные ..., 2009).

*Железистый аллофан* ( $Al_2SiO_5 \cdot nH_2O$ ) также формируется в околонеutralной среде при низкой температуре (Главные ..., 2009). Содержание  $Fe_2O_3$  —  $11$  вес. % (табл. 1).

В осадке отмечается повышенное содержание мышьяка ( $6831$  г/т). В термальных водах Башмачных источников помимо мышьяка ( $2.2$  мг/л), фиксируется стронций ( $2.7$  мг/л).

Источники Башмачные и Дробные имеют схожие условия осадконакопления и миграции элементов в термальных водах и осадках. Отличие наблюдается лишь в минеральном составе осадка — на Башмачных источниках главным минералом является опал, который не сорбирует стронций, однако благодаря примеси железистого аллофана в осадке накапливается мышьяк.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения образцов осадков гидротермальных источников Верхне-Докторских и Столбовских на о. Кунашир, руч. Горчичного на о. Кетой, термального поля о. Янкича (о-ва Ушишир) и Дробных и Башмачных на



о. Шиашкотан были получены новые данные об их минеральном составе и физико-химических условиях образования.

Отмечено, что для разных гидротермальных систем, даже в пределах одного острова, существуют свои характерные минеральные ассоциации и набор химических элементов. Рассмотрены возможные механизмы поступления и накопления этих элементов. Для ярозита Верхне-Докторских источников характерно повышенное содержание мышьяка, бария и свинца. Кальцит травертиновых куполов Столбовских источников и осадки источников руч. Горчичного накапливают стронций. Осадки источников о. Янкича несут в себе повышенные содержания мышьяка, бария и стронция. Для осадков береговых источников Башмачных и Дробных отмечены высокие содержания мышьяка.

Авторы выражают благодарность Е.Г. Калачевой за предоставленные данные по химическому составу термальных вод изученных источников, а также Ю.А. Тарану и А.Ф. Сашенковой за консультации при написании статьи.

Исследования выполнены по программе гранта РФФИ №15-17-20011.

#### Список литературы

- Авдейко Г.П., Антонов А.Ю., Вольнец О.Н. и др.* Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги. М.: Наука, 1992. 528 с.
- Бетехтин А.Г.* Минералогия. М.: Госгеолиздат, 1950. 956 с.
- Бортникова С.Б., Бессонова Е.П., Гора М.П. и др.* Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис. Новосибирск: СО РАН, 2013. 282 с.
- Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование / Под. ред. Набоко С.И. М.: Недра, 1974. 178 с.
- Гавриленко Г.М.* Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железо-марганцевых образованиях островных дуг. Владивосток: Дальнаука, 1997. 165 с.
- Гавриленко Г.М., Сазонов А.П., Фазлуллин С.М.* Подводная газо-гидротермальная деятельность вулкана Ушишир — источник рудных поступлений в осадки бухты Кратерной // Материалы I Тихо-ок. школы по морской геологии и геофизике. Владивосток, 1983. С. 15–17.
- Геология СССР. Геологическое описание. Камчатка, Курильские и Командорские острова / Под ред. А.В. Сидоренко М.: Недра, 1964. Т. 31. 743 с.
- Главные гидротермальные минералы и их значение / Под ред. В.И. Белоусова. США: Отдел геотермальной и рудной Служб Кингстон Моррис Лимитед, 2009. 40 с.
- Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра, 1975. 519 с.
- Горшков Г.С.* Вулканизм Курильской островной дуги. М.: Наука, 1967. 183 с.
- Евсеев В.Ф., Шейко В.Т., Ковтунович П.Ю.* Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Серия Курильская. Листы М-56- XII, XVII, XXIV; М-57-VII, XIII (о. Парамушир), М-56-XXIII, XXIX (о. Онекотан), М-56-XXVIII, XXIX, XXXIV, XXXVI (о. Шиашкотан), М-56-XXXIII, XXXIV; L-56-III, IV (о. Матуа), L-56-II, III, VII, VIII, IX (о. Симушир). Объяснительная записка. Спб.: ВСЕГЕИ, 2001. 123 с.
- Жарков Р.В.* Термальные источники Южных Курильских островов. Владивосток: Дальнаука, 2014. 378 с.
- Зеленский М.Е.* Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпературных фумарол на вулкане Мутновский, Камчатка: Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2003. 22 с.
- Зотов А.В.* Ярозит в осадках термальных вод острова Кунашир // Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970. С. 165–187.
- Калачева Е.Г., Котенко Т.А., Котенко Л.В., Волошина Е.В.* Геохимия термальных вод и фумарольных газов о. Шиашкотан (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. 2014. № 5. С. 24–36.
- Курильская экспедиция РФФИ, июль-август 2016 г.: вплавь за летучими // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2016. № 3. Вып. № 31. С. 84–93
- Ковтунович П.Ю., Сафронов А.Д., Удодов В.В., Расцепкина Е.В.* Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Изд. 2-е. Серия Курильская. Листы L-55-XXII, XXVIII, XXXIX (Курильск), L-55-XXIII, XXIX (влк. Тятя), K-55-II, L-55-XXXII (Южно-Курильск). Объяснительная записка. Спб.: ВСЕГЕИ, 2002. 269 с.
- Лебедев Л.М., Зотов А.В., Никитина И.Б. и др.* Современные процессы минералообразования на вулкане Менделеева (о-в Кунашир). М.: Наука, 1980. 176 с.
- Мартынов А.Ю.* Геохимическая эволюция вулканитов острова Кунашир (Курильская островная дуга): Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук Владивосток, 2011. 175 с.
- Мархинин Е.К.* Вулканы острова Кунашир // Труды Лаборатории вулканологии АН СССР. № 17. М.: АН СССР, 1959. С. 64–155.

- Мархинин Е.К.* Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 212 с.
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С.* Новые данные о вулканах Центральных Курильских островов // Современный вулканизм. 1966. Т. 1. С. 94–98.
- Набоко С.И.* Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. М.: АН СССР, 1959. 304 с.
- Набоко С.И.* Металлоносность кальдеры Узон // Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование / Отв. ред. Набоко С.И. М.: Недра, 1974. С. 162–195.
- Пампура В.Д., Сандиминова Г.П.* Геохимия и изотопный состав стронция в гидротермальных системах. Новосибирск: Наука, 1991. 121 с.
- Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И.* Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах. Трансформация, адсорбция/десорбция, миграция. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2011. 249 с.
- Таран Ю. А., Гавриленко Г.М., Гричук Д.В., Черткова Л.В.* Геохимическая модель гидротермальной системы вулкана Ушишир, Курильские острова // Вулканология и сейсмология. 1993. № 1. С. 55–68.
- Тарасов К.В., Топчиева О.М.* О выносе мышьяка низкотемпературными гидротермами Курильских островов (острова Кунашир, Шиашкотан) // XX ежегодная научная конференция, посвященная Дню вулканолога / Гл. ред. академик Е.И. Гордеев. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2017а. С. 211–214.
- Тарасов К.В., Топчиева О.М.* Особенности миграции и накопления стронция в гидротермальных метасоматитах Курильских островов (Кунашир, Кетой, Ушишир, Шиашкотан) // XX ежегодная научная конференция, посвященная Дню вулканолога / Гл. ред. академик Е.И. Гордеев. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2017б. С. 215–218.
- Федорченко В.И., Абдурахманов А.И., Родионова Р.И.* Вулканизм Курильской островной дуги. Геология и петрогенезис. М.: Наука, 1989. 239 с.
- Чешко А.Л.* Формирование основных типов термальных вод Курило-Камчатского региона по данным изотопных исследований // Геохимия. 1994. № 7. С. 988–1000.
- Чудаев О.В.* Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
- Alia J.M., Diaz de Mera Y., Edwards H.G.M. et al.* T-Raman and infrared spectroscopic study of aragonite-strontianite (Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>) solid solution // Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1997. V. 13. № 53. P. 2347–2362.
- Chan-Ho Jeong, Chun-Soo Kim, Soo-Jin Kim, Sang-Won Park.* Affinity of radioactive cesium and strontium for illite and smectite clay in the presence of Groundwater ions // Journal of Environmental Science & Health. 1996. V. 31. № 9. P. 2173–2192.

## MINERALOGIC-GEOCHEMICAL FEATURES OF HYDROTHERMAL SEDIMENTS IN THE KURIL ISLANDS (KUNASHIR, KETOY, USHISHIR, SHIASHKOTAN)

**K.V. Tarasov, O.V. Topchieva, M.A. Nazarova**

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006;  
e-mail: belfast@kscnet.ru*

The authors studied mineralogic-geochemical features of hydrothermal sediments in Kunashir, Ketoy, Ushishir, and Shiashkotan islands and revealed formation conditions of hydrothermal minerals that compose the sediments with reported high concentrations of As, Ba, Sr, Pb, Cu.

*Keywords: sediments, Kuril Islands, thermal springs, mineral composition.*