

БЕРЕГОВЫЕ ТЕРМАЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ о. ИТУРУП: МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВЫ

© 2022 Е.Г. Калачева, Т.А. Котенко, Е.В. Волошина, Д.Ю. Эрдниева

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

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.; после доработки 07.09.2022 г.; принята к публикации 26.09.2022 г.

По результатам экспедиционных исследований (июль 2021 г.), рассмотрены геохимические особенности термальных вод (естественные проявления и скважинные воды), разгружающихся вблизи или непосредственно на Охотоморском и Тихоокеанском побережьях центральной части о. Итуруп: Рейдовские, Лососевые, мыса Конакова, Горячие ключи, Дачные, водно-оздоровительного комплекса «Ванночки». Источники (за исключением Лососевых) относятся к субнейтральным $\text{Cl}(\text{Cl}-\text{HCO}_3)-\text{Na}$ водам с минерализацией менее 10 г/л. Источники Лососевые — к слабокислым водам $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Na}$ типа с минерализацией 3 г/л. В спонтанном газе преобладают CO_2 (Дачные и «Ванночки»), N_2 (Рейдовские и мыса Конакова) и CH_4 (Горячие ключи). На фоне общего крайне низкого содержания микроэлементов происходит обогащение термальных вод бором и литием. Естественные выходы характеризуются небольшими (0.1 л/с) до незначительных (0.02–0.05 л/с) дебитами, тогда как пробуренные рядом скважины вскрывают горизонты напорных вод.

Ключевые слова: остров Итуруп, термальные источники, химический состав, микроэлементы.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно (Гидрогеология..., 1972), о. Итуруп, как и другие крупные Курильские острова, характеризуются сложной гидрогеологической обстановкой, специфическими условиями формирования и распределения подземных вод. Наличие активного вулканизма, повышенный тепловой поток, интенсивные процессы гидротермального метаморфизма на фоне значительного количества атмосферных осадков приводит к формированию здесь термальных источников, разнообразных по химическому составу и физико-химическим параметрам. В кратерах и на склонах активных вулканов разгружаются преимущественно кислые сульфатные и сульфатно-хлоридные минерализованные воды, формирующиеся непосредственно в вулканических постройках. Вдоль побережий Охотского моря и Тихого океана распространены, в основном, хлоридные натриевые близонейтральные или слабощелочные, образующиеся в вулканогенных и вулканогенно-осадочных породах дочетвертичного фундамента (Жарков, 2014;

Знаменский, Никитина, 1985, 1987; Мархинин, Стратула, 1977).

Большая часть поверхностных термальных источников сосредоточена в центральной части о. Итуруп. Вдоль береговой линии или на небольшом расстоянии от берега (рис. 1), достаточно далеко от активных вулканических центров, обнаружены 5 групп естественных выходов термальных вод. Это источники Лососевые, Рейдовские, мыса Конакова, Горячие ключи и Дачные. Термальные воды также вскрыты поисковой скважиной, пробуренной в пляжной зоне на окраине г. Курильск (рис. 1). Несмотря на значительный объем работ, выполненных в 1970–1980-х гг. в центральной части острова для определения участков перспективных для теплоснабжения близлежащих населенных пунктов¹, детальное изучение геохимии этих источников, которые мы назовем «береговые», не проводилось. Их краткие описания

¹ Пчелкин В.И., Гальверстен В.Г. Поиски термальных вод в центральной части о. Итуруп по работам 1977–1986 гг. Т. 1. СГГЭ ПГО «Сахалингеология». г. Южно-Сахалинск. 1986. 178 с.

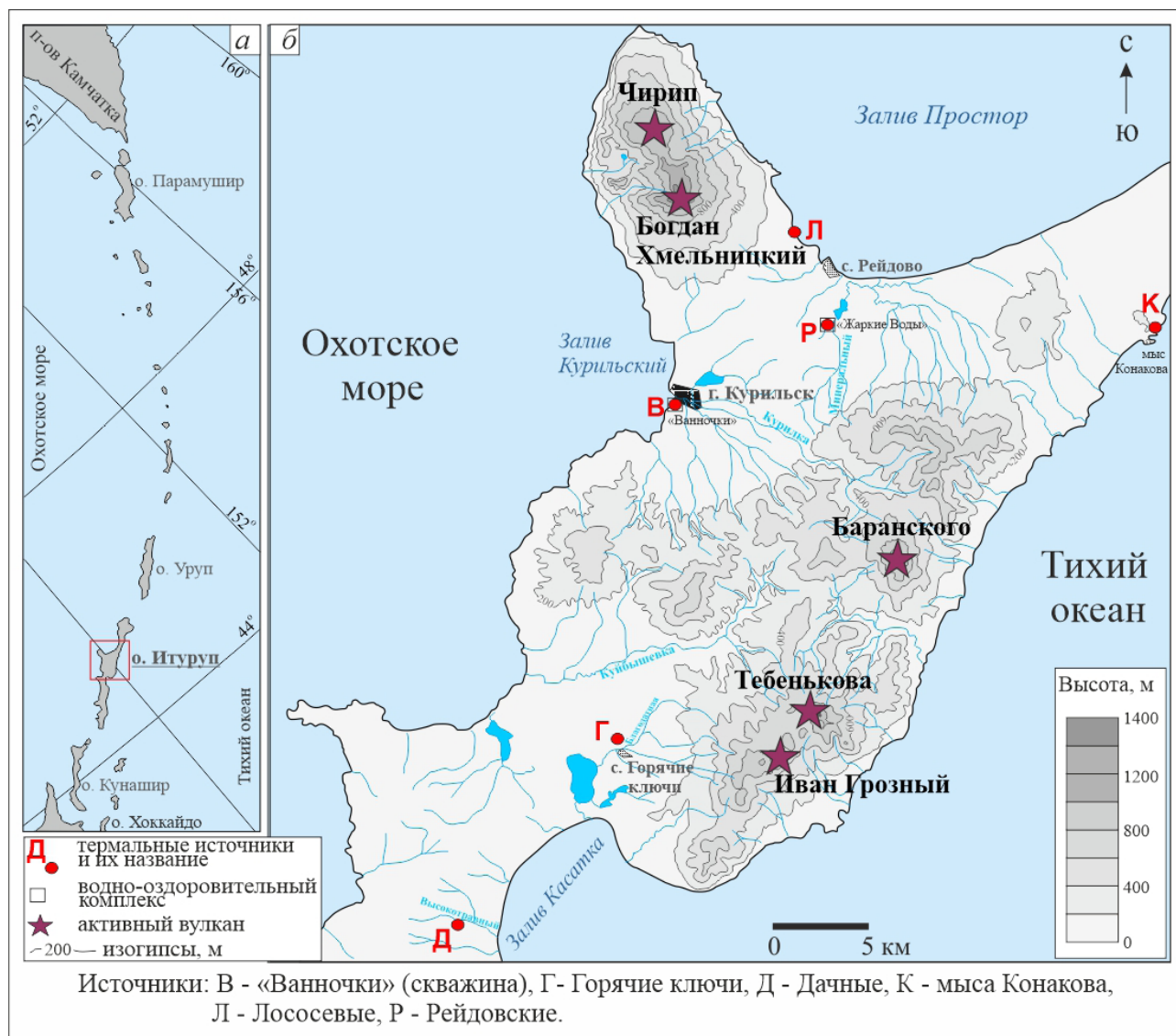


Рис. 1. Карта Курильских островов (а) и центральная часть о. Итуруп с местоположением термальных источников (б).

Fig. 1. Map of the Kuril Islands (а) and the central part of the Iturup Island with the location of thermal springs (б).

(за исключением источников мыса Конакова) с приведением результатов химического анализа воды и свободных газов, приводятся в монографиях (Жарков, 2014; Мархинин, Стратула, 1977). Источники мыса Конакова охарактеризованы в кратких сообщениях о экспедиционных работах на о. Итуруп в 2021 г. (Калачева, 2021) и 2022 г. (Дегтерев и др., 2022). Генетическая типизация вод источников Горячие ключи, Рейдовские и Дачные, основанная на данных изотопно-геохимического исследования приведена в работе (Знаменский, Никитина, 1987).

В настоящей работе впервые дается детальное геохимическое описание (макро- и микро-элементный состав) береговых термальных источников центральной части о. Итуруп, рассмотрены вопросы, связанные с условиями их формирования.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полевые исследования были проведены авторами в июле 2021 г. (Калачева, 2021). В местах отбора проб проводилось измерение рН, температуры и минерализации воды.

Определение концентраций основных катионов и анионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) в водных пробах выполнялось авторами в Лаборатории постмагматических процессов Института вулканологии и сейсмологии (ИВиС) ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский на ионном хроматографе Metrohm 883 (Швейцария). Содержание SiO_2 определялось колориметрическим методом.

Состав свободно выделяющихся газов анализировали в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН методом газовой хроматографии на приборе

Хроматек-Кристалл-5000 (Россия) (аналитик Д.М. Салтанов).

Определение микроэлементов методом ICP-MS (Agilent 7500 CE) выполнялось в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток.

Расчет индексов насыщения водных проб по отношению к различным минералам проводился с помощью программного пакета PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999). Для графического отображения геохимических данных и интерпретации результатов использован программный пакет OriginPro 2022. Типизация вод приведена по преобладающим анионам, содержание которых превышает 20% (в мг-экв/л). В тексте использованы фотографии Е.Г. Калачевой и Т.А. Котенко

ХАРАКТЕРИСТИКА БЕРЕГОВЫХ ТЕРМОПРОЯВЛЕНИЙ

Источники Охотоморского побережья. Источники Лососевые находятся на полуострове Чирип у юго-восточного подножия действующего вулкана Богдан Хмельницкий на берегу бухты Лососевая в 3.5 км к северу от с. Рейдово (рис. 1, 2). Разгрузка термальных вод осуществляется из трещин у основания берегового обрыва, сложенного вулканогенными образованиями. Подход к ним скрыт зарослями высокой травы и ольхового кустарника. Выходы термальных вод представлены двумя изолированными источниками с дебитом 0.3–0.5 л/с, температурой 20.6°C, pH = 5.95 и минерализацией 3.23 г/л. Разгрузка сопровождается осаждением гидроокислов железа. Осадок прослеживается по всему руслу сформированного источниками небольшого термального ручья.

Источники Рейдовские находятся в четырех км к югу от с. Рейдово на берегу руч. Минеральный, впадающего в Охотское море (рис. 1). Расстояние от источников до берега моря составляет 3 км. Основная разгрузка осуществляется в бассейн, размером ~3×6 м², каптированный деревянным настилом (рис. 2, 3). Температура воды на поверхности составляет 47°C, тогда как температура илистого грунта на дне — 58.7°C. Визуально наблюдаются редкие выходы свободного газа, пахнет сероводородом. Минерализация воды 3.79 г/л, pH = 6.81. Сток из бассейна осуществляется в протекающий рядом пресный ручей. В 1960–1970-е гг. вблизи естественных выходов располагалась бальнеолечебница Курильской районной больницы². В 1977–1982 гг. в 180–200 м

к югу от естественного выхода было пробурено 5 поисковых скважин глубиной от 225 м до 662 м, вскрывших напорные термальные воды с температурой 80°C и дебитом на изливе 2–3 л/с¹. В 2018 г. вокруг продуктивной скважины построен новый водно-оздоровительный комплекс «Жаркие воды». Минерализованная (4.12 г/л) вода с pH = 6.41 и температурой 82°C без дополнительной обработки поступает в оборудованные ванночки, где после остывания до приемлемой температуры, используется для купания. Водовмещающим для горизонта термальных вод являются отложения рыбаковской свиты верхнемиоцен — нижнеплиоценового возраста¹. В составе свиты преобладают андезитовые геокластиты, перемежающиеся пачками туфоалевролитов, туфопесчаников, туфоконгломератов.

Водно-оздоровительный комплекс «Ванночки» возведен на базе скважины № 13к глубиной 440 м, пробуренной в 1986 г. на окраине г. Курильск на берегу Курильского залива³. Вмещающими породами для эксплуатационного водоносного горизонта (интервал глубин 401–440 м) являются туфоконгломераты, туфы и песчаники плиоценового возраста (рыбаковская свита). Водоприток с дебитом 5.25 л/с получен в режиме газлифта. Температура воды на изливе составляет 46°C, минерализация 8 г/л, pH = 6.25. Помимо основной купальни на территории расположено несколько открытых ванн, в которые по трубам поступает вода. В месте сброса отработанной воды на рельеф, за счет выпадения преимущественно карбонатного осадка, происходит формирование отложений плотного травертина шириной более 10 м (рис. 3а).

Источники Тихоокеанского побережья. Источники мыса Конакова — наименее изученные на острове; кроме местоположения, до 2021 г. о них не было ничего известно. Они находятся у подножия в значительной степени разрушенной крупной кальдерной постройки, внешние склоны которой сложены пемзой пирокластикой, между двумя экструзивными куполами дацитового состава, формирующими выступающие мысы (один из которых мыс Конакова) (Смирнов и др., 2017). Выходы термальных вод узкой полосой прослеживаются в приливно-отливной зоне вблизи дайкового комплекса, прорывающего более древние вулканогенные образования. Местоположение термопроявлений определяется только по повышенной

² *Барабанов Л.Н.* Гидротермы Курильской вулканической области. Т. 1. г. Петропавловск-Камчатский. 1976. 460 с.

³ Информация по скважине № 13к показана по опубликованному на стенде комплекса «Ванночки» открытого бальнеологического заключения ФГУ Российский научный центр восстановительной медицины и курортологии от 22.11.2020 г. №14/728.



Рис. 2. Термальные источники центральной части о. Итуруп. Фото 1–3 — Водно-оздоровительный комплекс «Жаркие воды»: 1 — основное здание с купальнями, 2 — купальни, 3 — каптированный естественный источник; Фото 4–5 — Водно-оздоровительный комплекс «Ванночки»: 4 — вид на комплекс, 5 — купальни вокруг скважины; Фото 6–8 — Дачные источники: 6 — вид на группу источников вдоль берега руч. Высокотравный, 7 — источник у русла ручья, 8 — слив со скважины; Фото 9–10 — источники Лососевые: 9 — вулкан Богдан Хмельницкий с местоположением источников, 10 — источник; Фото 11 — источники мыса Конакова из (Калачева, 2021).

Fig. 2. Thermal springs of the central part of about Iturup Island. Photos 1–3 — Water-recreational complex «Hot Waters»: 1 — the main building with baths, 2 — baths, 3 — a captured natural spring; Photos 4–5 — Water recreation complex «Vannochki»: 4 — view of the complex, 5 — baths around the well; Photos 6–8 — Dachnye springs: 6 — view of a group of springs along the bank of the stream Vysokotravny, 7 — a source at the stream bed, 8 — drain from the well; Photos 9–10 — Lososevye springs: 9 — Bogdan Khmelnitsky volcano with the location of the springs, 10 — spring; Photo 11 — springs of Cape Konakov (from Kalacheva, 2021).

температуре песка. Если выкопать ямку глубиной до 0.5 м, то она быстро заполняется теплой (36–38°C) минерализованной (5.7 г/л) водой с рН = 6.2–6.7 сквозь которую периодически побулькивает газ.

Источники Горячие ключи расположены на северной окраине одноименного села. Посетить в 2021 г. эти источники не удалось, их краткое описание дается по (Жарков, 2014). Два основных выхода термальных вод находятся на правом



Рис. 3. Осаждение карбонатных минералов из термальных вод: *а* — водно-оздоровительный комплекс «Ванночки», *б–в* — источники Дачные: руч. Высокотравный (*б*), слив со скважин (*в*).

Fig. 3. Precipitation of carbonate minerals from thermal waters: *a* — water-recreational complex «Vannochki», *б–в* — Dachnye springs: stream Visokotravny (*б*), drainage from wells (*в*).

берегу р. Благодатная, в пределах надпойменных террас. Оба источника каптированы, вода поступает в оборудованные купальные павильоны. Температура одного источника 45°C , другого — 55°C , pH воды 7.3, минерализация 1.7 г/л. В 1970-е гг. вблизи источников были пробурены 5 скважин глубиной от 325 м до 650 м, зафиксировавшие на глубине низкие температуры ($16\text{--}58^{\circ}\text{C}$)².

Источники Дачные находятся в 1.5 км от побережья залива Касатка в долине р. Высокотравная. По состоянию на 2021 г. естественные выходы были обнаружены только в цоколе террасы ее правого истока. Мелкие струйки с дебитами 0.05–0.07 л/с вытекают из плотных травертинов, занимающих обширные площади в русле ручья (рис. 2 (фото 6, 7), 3б). Часть травертинов естественного происхождения, часть сформировалась в результате сброса термальных вод, вскрытых поисковыми скважинами при разбуривании месторождения термоминеральных вод «Дачное»¹ в 1980-е гг. В настоящее время территория поисковых работ заброшена, некоторые скважины находятся в состоянии самоизлива, а на месте других скважин (из-за разрушения обсадки) образовались глубокие ямы, заполненные мутной водой. Большая часть участка заболочена.

Термальная, интенсивно газифицирующая вода, поступающая из скважины (рис. 2 (фото 8)), как и вода естественных выходов, имеет минерализацию около 4.0 г/л и pH ~6.2. В первом случае температура на изливе составляет 31.3°C , во втором — 24.4°C . В местах впадения термального стока со скважин в русло ручья происходит осаждение преимущественно карбонатных минералов с формированием двухступенчатых валов, обильно покрытых ярко-зелеными водорослями (рис. 2).

Водовмещающими породами для термальных вод Тихоокеанского побережья, как и для вод Охотоморской стороны о. Итуруп, являются отложения рыбаковской свиты¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав. Воды всех исследуемых термопроявлений характеризуются близкими значениями pH (5.95–6.81) и температурами от 20.6 до 82.0°C . Минерализация воды составляет 1.6–8 г/л (табл. 1). Наиболее минерализованными являются источники мыса Конакова и воды из скважины водно-оздоровительного комплекса «Ванночки», расположенного вблизи г. Курильск. Высокая минерализация определяется в первую очередь содержаниями Cl^- и Na^+ , достигающими 3.6 г/л и 2.1 г/л, соответственно. Максимальные концентрации HCO_3^- (1.4 г/л) отмечаются в источниках Дачные. Преобладание сульфат-иона над остальными анионами наблюдается только в источниках Лососевые. В источниках Горячие ключи концентрация SO_4^{2-} по литературным данным варьирует от 0.7 мг/л (Жарков, 2014) до 46 мг/л (Мархинин, Стратула, 1977). Фтор (до 1.6 мг/л) присутствует в большей части опробованных термальных вод. Среди основных катионов ионы натрия преобладают почти во всех пробах. Наибольшая концентрация Ca^{2+} (0.6 г/л) обнаружена в источниках Лососевые. Содержание Mg^{2+} изменяется от 12 мг/л (Рейдовские, Горячие Ключи) до 170 мг/л («Ванночки»). Во всех пробах выявлены высокие концентрации SiO_2 (до 214 мг/л) и повышенные содержания бора (до 8 мг/л).

Газовый состав. Состав свободного газа в исследуемых термальных водах углекислый до азотно-углекислого. В водах, вскрытых скважинами вблизи Дачных источников, преобладает CO_2 (табл. 2), достигая 88.5 об.%. На азот приходится 10.5 об.%, в незначительном количестве присутствует кислород, метан и аргон. В источниках Дачные и Лососевые газификация не наблюдается, что связано в первую очередь с их крайне низкими дебитами. Термальная вода, по сути, высачивается из трещин вмещающих пород. В свободном газе Рейдовских источников

Таблица 1. Химический (мг/л) состав береговых источников центральной части о. Итуруп
Table 1. Chemical (mg/L) composition of coastal sources of the central part of the Iturup Island

Шифр пробы	Место отбора	T, °C	pH	F-	Cl-	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	B	Минерализация, г/л
В	Водно-оздоровительный комплекс «Ванночки», скважина	46.0	6.25	н.о.	3628	366	1112	2096	103	318	172	181	3.08	7.98
Л	Лососевые, источники	20.6	5.95	н.о.	252	997	989	219	13.02	569	81.3	112	2.48	3.23
Ри	Рейдовские, источник	58.7	6.81	1.54	1186	821	368	809	55.1	387	13.9	136	7.70	3.79
Рс	Водно-оздоровительный комплекс «Жаркие воды», скважина	82.0	6.41	1.61	1424	811	331	946	63.5	383	11.6	173	7.84	4.15
К1	Конакова, источник 1	36.0	6.18	1.16	2592	411	501	1796	86.3	47.6	81.5	183	3.31	5.70
К2	Конакова, источник 2	38.0	6.79	0.51	2327	361	473	1580	73.5	69.5	77.4	209	3.05	5.17
Дс	Дачные, скважина	31.3	6.19	0.06	1268	54.7	1275	1014	28.1	144	104	136	8.67	4.03
Ди	Дачные, источник	24.4	6.41	н.о.	1059	43.9	1471	996	27.3	88.5	95.8	150	7.77	3.94
Г	Горячий ключ, источник*	-	-	н.о.	399	<1	708	449	36.9	27.8	12.7	-	4.3	1.64

Примечание: н.о. — не обнаружено, - — нет измерений, * — по данным (Жарков, 2014).

Note: н.о. — not found, - — no measurements, * — according to (Zharkov, 2014).

Таблица 2. Состав свободно выделяющихся газов термальных вод (в об. %)

Table 2. Composition of freely emitted gases of thermal waters (in vol. %)

	Дачные, скважина	мыс Конакова, источник	Рейдовские, источник*	Горячие ключи, источник**
Температура	31.3	33.9		54.5
Дата отбора	23.07.2021 г.	24.07.2021 г.	2013 г.	1953 г.
He	0.008	0.009	0.006	
H	0.001	<0.0001	0.192	0
O ₂	0.45	0.42	0.02	
N ₂	10.50	67.69	67.13	28.23
CO	0.001	<0.0001	<0.026	
CH ₄	0.11	0.026	8.76	57.73
CO ₂	88.50	30.81	21.91	13.44
Ar	0.181	0.893	1.1	
H ₂ S	<0.0001	0.003	0.13	

Примечание: *Жарков, 2014, **Мархинин, Стратула, 1977.

Note: *Zharkov, 2014, **Markhinin, Stratula, 1977.

и источников мыса Конакова преобладает азот (67–68 об.%), доля диоксида углерода составляет 22 об.% и 31 об.%, соответственно. Метан в количестве до 9 об.% обнаружен в Рейдовских источниках, а в Горячих ключах он является основным (Мархинин, Стратула, 1977). Отобрать пробу газа из скважины водно-оздоровительного комплекса «Ванночки» в ходе наших работ не удалось, однако высокие содержания CO₂ (246 мг/дм³) в растворенном газе (согласно данным бальнеологического заключения³) и наличие травертинов вокруг дренажных водотоков купальни указывают на то, что в составе свободных газов термальных вод также преобладает CO₂.

Индексы насыщения. Проведенные расчеты состояния насыщения вод при температуре опробования по отношению к наиболее распространенным для данных условий минеральным фазам показало (табл. 3), что исследуемые термальные воды значительно перенасыщены по отношению к оксидам и гидроксидам железа (гематит, магнетит, гетит). Это подтверждается реальной обстановкой, фиксируемой вокруг выходов термальных вод. На всех источниках в той или иной мере присутствуют железосодержащие минералы в виде налетов, пленок, корок или кашеобразных отложений (рис. 2, 3). Исследуемые воды перенасыщены по отношению к различным модификациям кремнезема (кварц, халцедон, кристобалит и др.), за исключением аморфного кремнезема (SiO₂(a)). Они близки

Таблица 3. Индексы насыщения термальных вод по отношению к минеральным фазам. Шифры источников представлены в таблице 1

Table 3. Indices of saturation of thermal waters in relation to mineral phases. The ciphers of the sources are presented in Table 1

	В	Л	Ри	Рс	К	Дс	Ди	Г
Гетит	5.43	4.94	6.9	6.77	5.67	6.09	6.32	6.22
Гематит	12.96	11.87	15.94	15.77	13.4	14.22	14.64	14.55
Магнетит	12.2	11.19	15.97	15.87	13.05	14.32	14.84	14.38
Ангидрит	-1.22	-0.49	-0.48	-0.21	-1.88	-2.24	-2.53	
Целестин	-1.56	-0.96	-0.82	-0.76	-1.82	-2.7	-2.81	
Гипс	-1.12	-0.25	-0.48	-0.46	-1.72	-2.05	-2.31	
Эпсомит	-3.78	-3.29	-4.5	-4.82	-3.8	-4.45	-4.48	
Ярозит	-5.79	-5.29	-2.65	-2.39	-4.24	-5.06	-4.94	-9.03
Сидерит	-1.41	-0.05	-1.89	-2.19	-0.82	0.28	0.41	-1.08
Арагонит	-0.07	-0.3	0.46	0.27	-1.28	-0.31	-0.35	-0.71
Кальцит	0.06	-0.15	0.58	0.38	-1.14	-0.17	-0.21	-0.58
Стронцианит	-1.77	-2.09	-1.2	-1.47	-2.58	-2.13	-1.97	-2.44
Магнезит	-0.28	-1.28	-0.97	-1.29	-1.05	-0.48	-0.4	-0.97
Доломит	0.37	-0.86	0.18	-0.48	-1.59	-0.06	-0.03	-0.97
Кварц	0.97	1.1	0.68	0.52	1.1	1.03	1.17	0.85
Халцедон	0.6	0.66	0.34	0.24	0.7	0.62	0.74	0.49
Кристобалит	0.6	0.7	0.32	0.19	0.72	0.65	0.78	0.48
SiO ₂ (a)	-0.17	-0.2	-0.4	-0.43	-0.1	-0.2	-0.1	-0.27

к равновесию (а для отдельных источников наблюдается небольшое пересыщение) с некоторыми карбонатными минералами, включая кальцит, арагонит, доломит, магнезит и сидерит, что подтверждается реальной обстановкой: на сливе скважины водно-оздоровительного комплекса «Ванночки» и в районе Дачных источников сформированы крупные карбонатные травертины (рис. 3). По отношению к наиболее распространенным сульфатным минералам (ангидрит, целестин, гипс и др.), все термальные воды, в анионный состав которых входит сульфат ион, недонасыщены.

Типизация вод. По классификации, предложенной в работе (Знаменский, Никитина, 1987), источники Дачные и Горячие ключи относятся к Cl-HCO₃-Na, а Рейдовские (как естественная разгрузка, так и воды скважины водно-оздоровительного комплекса «Жаркие воды») — к Cl-SO₄-Na-Ca подтипам субнейтральных терм регионального типа, разгрузка которых связана с тектоническими нарушениями неогеновых пород. В анионном составе таких вод преобладают хлор- и гидрокарбонат-ионы, в катионном составе — ионы натрия. На соответствующих треугольных диаграммах эти источники занимают вытянутую зону вдоль оси Cl-HCO₃ (рис. 4а), и компактную — вблизи угла Na+K (рис. 4б). Точки для вод комплекса «Ванночки» и мыса

Конакова также группируются в области составов Cl-Na типа вод.

Лососевые источники на диаграммах ионного состава занимают позицию, соответствующую углекисло-сульфатно-кальциевым водам. Эти источники также характеризуются самыми низкими значениями pH (5.95). Таким образом, эти источники принадлежат к другому гидрохимическому типу, который можно определить как слабокислый HCO₃-SO₄-Ca-Na тип воды.

Соотношения макрокомпонентов и условия формирования вод. Для близонейтральных вод с ростом температуры характерно увеличение отношения Na/K и снижение содержания магния. Для определения температурных условий формирования исследуемых вод нами использован графический геотермометр (Giggebach, 1991) (рис. 4в), основанный на соотношениях основных катионов (Giggebach, 1988). Точки, отражающие значения относительных концентраций Na-K-Mg в субнейтральных термальных водах о. Итуруп находятся на границе частично равновесных и уравновешенных с породами вод, в диапазоне температур от 100 до 180°C. Для наиболее горячих Рейдовских источников, наблюдаются минимальное отношение Na/K и минимальная концентрация магния и, следовательно, максимальные температуры формирования (180°C). Для низкотемпературных Дачных источников

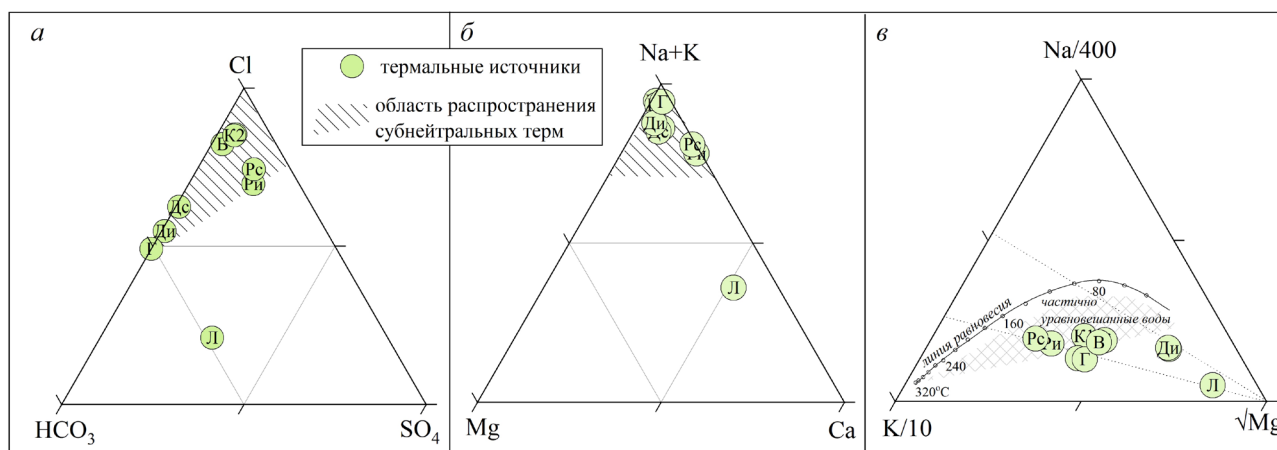


Рис. 4. Диаграммы химического состава (мольные соотношения) (анионы (а) и катионы (б)), диаграмма Гиггенбаха (Giggenbach, 1988) (в) для термальных вод центральной части о. Итуруп. Индексы отдельных источников соответствуют шифрам таблицы 1.

Fig. 4. Chemical composition diagrams (molar ratios) (anions (a) and cations (b)) and Giggenbach diagram (Giggenbach, 1988) (c) for thermal waters of the central part of Iturup Island. The indices of individual sources correspond to Table 1.

с высоким отношением Na/K — установлена температура формирования $\sim 100^\circ\text{C}$. Остальные группы занимают промежуточное положение. Возможно, широкий разброс точек на диаграмме (рис. 4в) связан с тем, что в химическом составе хлоридных натриевых вод (воды комплекса «Ванночки» и мыса Конакова) могут быть искажены истинные катионные отношения за счет смешения их с холодными грунтовыми или морскими водами в близповерхностных условиях.

Точка, характеризующая термальные воды, разгружающиеся у подножия вулкана Богдан Хмельницкий (источники Лососевые) (рис. 1), расположена в области «незрелых вод». Такое расположение предполагает наличие растворов, агрессивных по отношению к вмещающим породам, а не установлению равновесия «вода-порода» (Giggenbach, 1991).

Исследуемые термальные воды разгружаются на низких гипсометрических отметках вблизи береговой линии, что подразумевает возможное влияние морских вод на формирование их химического состава. На корреляционных графиках зависимости между макрокатионами и хлорид-ионом нанесена линия смешения метеорных вод с морскими (рис. 5). В целом можно отметить, что в термальных водах значения Cl/Na, Cl/K и Cl/Ca выше, а Cl/Mg (для большинства источников) ниже морских. Между отдельными группами наблюдаются высокие корреляционные связи, выражающиеся в формировании единых трендов. По соотношениям Cl/Na и Cl/K точки ложатся параллельно, но выше линии смешения, что указывает на дополнительное обогащение щелочными металлами в разной степени разбавленных морских вод за счет взаимодействия с вмещающими породами. По отношению Cl/Mg

источники Дачные и Горячие ключи близки к морским, для других трех групп наблюдается общий тренд, вытянутый параллельно, но ниже линии смешения. Возможно, низкое содержание магния в этих источниках связано с потерей этого элемента за счет вторичного минералообразования при подъеме вод к поверхности, например формирования карбоната магния.

Поведение кальция сложное, поскольку кроме ионного обмена с породой, он, также как магний, может выводиться из раствора при осаждении кальцита и ангидрита (гипса), т.е. зависит от концентрации минералообразующих анионов и pH раствора. Следствием этого является значительный разброс значений, отражающих отношения Cl/Ca в рассматриваемых источниках (рис. 5). Источники мыса Конакова и скважины водно-оздоровительного комплекса «Ванночки» характеризуются близкими к морскому отношениями Cl/Ca, Cl/SO₄ (рис. 6а) и Cl/V (рис. 6б). Для других источников отношение Cl/V ближе к линии породных соотношений. Интересно, что точки в координатах Ca-Sr для всех источников (рис. 6в) тяготеют к линии Ca/Sr ~ 180 , соответствующей соотношениям в вулканических породах основного и среднего составов.

Микроэлементы. Содержания микроэлементов в исследуемых термальных источниках очень низкие (табл. 4). Их поведение рассмотрим в терминах коэффициентов распределения элементов между вмещающей породой и раствором (коэффициенты обогащения), которые определяются как отношение нормированных концентраций элементов в воде к породе (рис. 7). В качестве нормирующего элемента взят наиболее подвижный натрий-ион, широко при-

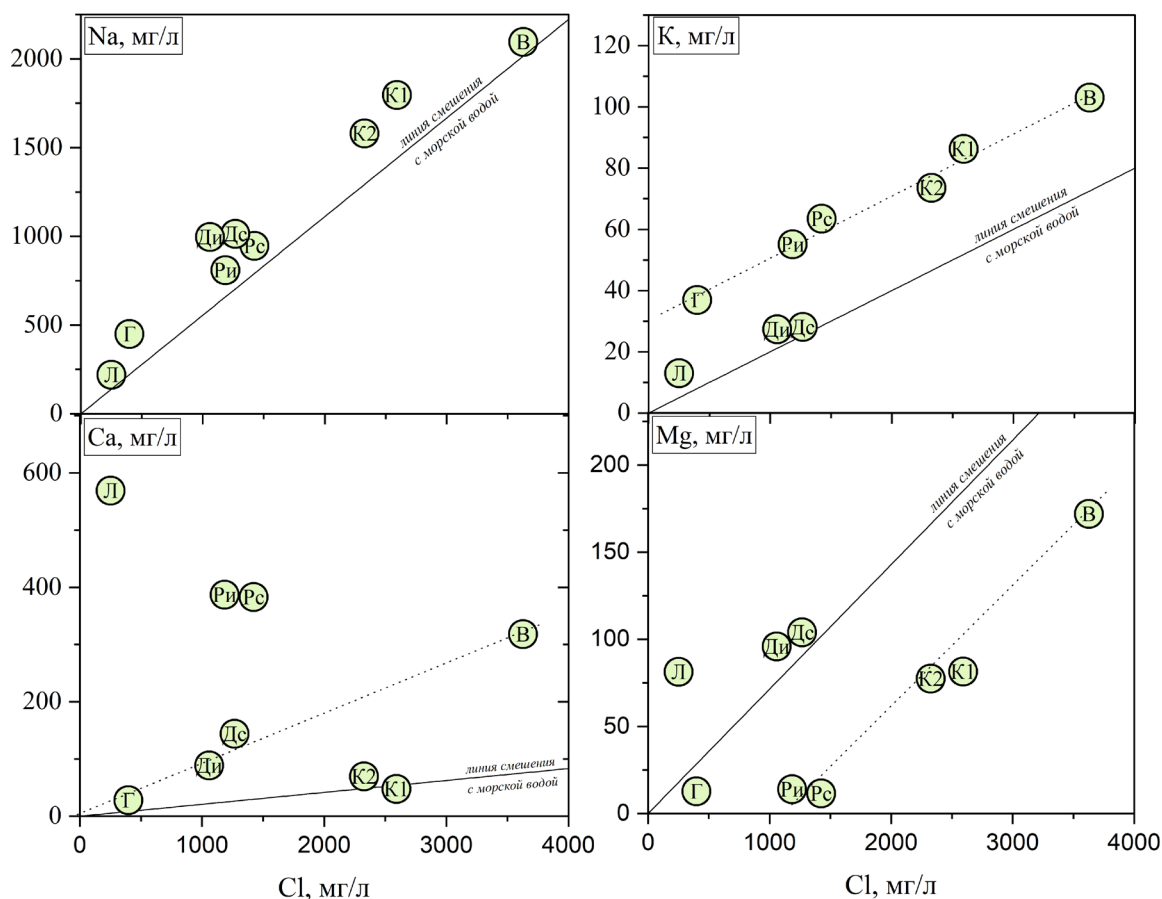


Рис. 5. Соотношение между Cl и основными катионами в термальных водах. Обозначение источников в соответствии с шифрами таблицы 1.

Fig. 5. Relationship between Cl and basic cations in thermal waters. Designation of sources according to the codes of Table 1.

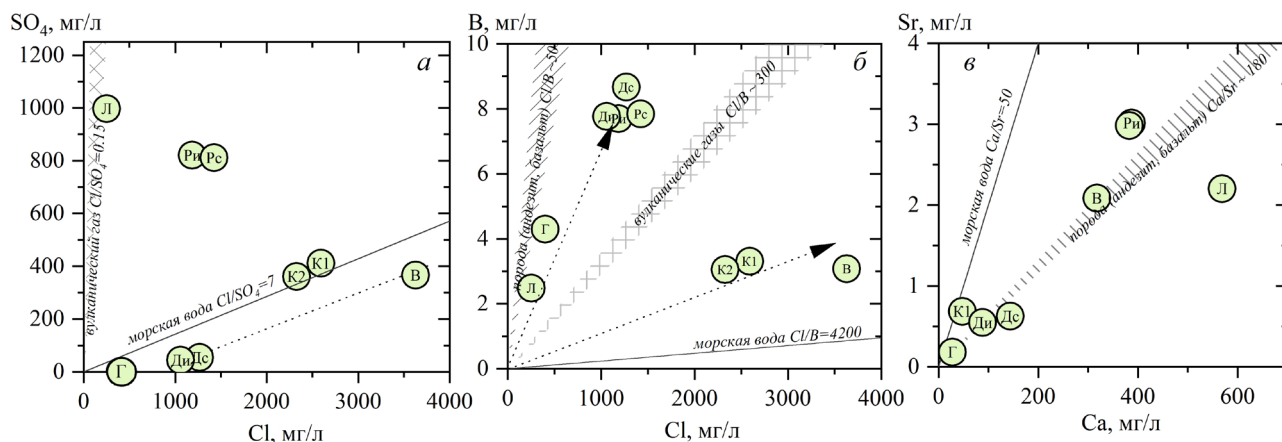


Рис. 6. Соотношение концентраций макрокомпонентов в термальных водах: Cl/SO₄ (а), Cl/B (б) и Ca/Sr (в). Породные и морские соотношения по (Войткевич и др., 1990).

Fig. 6. The ratio of macrocomponent concentrations in thermal waters: а) Cl/SO₄, б) Cl/B, в) Ca/Sr. Rock and marine ratios from (Voitkevich et al., 1990).

меняемый при построении подобных диаграмм для близонейтральных вод (Peiffer et al., 2011). Ввиду отсутствия опубликованных данных по микроэлементному составу неогеновых пород о. Итуруп, представленных вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами преимуще-

ственно андезитового состава, для вмещающих пород взяты концентрации элементов, характерные для среднего островодужного андезита из справочника (Войткевич и др., 1990).

Для субнейтральных источников значения коэффициентов распределения упорядочены

Таблица 4. Микроэлементный состав термальных вод (мкг/л). Шифры источников представлены в таблице 1
Table 4. Microelement composition of thermal waters (mkg/L). The ciphers of the sources are presented in Table 1

	Л	Ри	Рс	Дс	Ди	В	К
Li	98.604	922.1	825.4	970.9	837.7	232.1	235.8
B	2495	8746	7645	9378	8433	2895	2776
Al	72	117	38	94	149	7.837	14.52
P	59.99	20.75	25.10	144.7	171.4	20.20	295.8
Sc	0.539	0.454	0.392	0.471	0.487	0.248	0.216
Ti	1.012	1.643	1.155	1.519	1.561	0.304	0.622
V	0.162	0.239	1.058	0.323	0.477	0.316	4.475
Mn	1476	535.7	759.8	378.3	265.0	110	155.4
Fe	5744	107	235	3892	3754	8.929	684.8
Co	1.485	0.661	0.661	0.517	0.411	0.283	0.701
Ni	4.847	3.494	3.253	2.339	1.946	1.793	1.419
Cu	1.999	6.989	5.660	7.311	7.284		
Zn	64.19	2.385	2.808	4.873	2.901	2.666	4.957
Ga	0.065	0.063	0.038	0.037	0.037	0.038	0.028
Ge	0.934	23.49	21.83	4.838	4.444	4.168	6.803
As	0.782	220.23	3.314	647.25	625.93	5.8	135.7
Rb	15.33	250.19	206.17	17.37	17.28	76.07	31.62
Sr	2201	3137	2983	626.3	547.4	2084	685
Y	1.575	0.112	0.042	0.111	0.073	0.038	0.035
Zr	0.635	0.681	0.531	1.827	0.986	0.160	0.134
Mo	0.213	0.030	0.412	1.261	1.565	2.170	29.56
Cd	0.256	0.009	0.009	0.015	0.012	0.012	0.032
Sn	0.117	0.116	0.049	0.057	0.042	0.064	0.056
Sb	0.067	0.723	0.155	0.045	0.029	1.228	0.086
Cs	0.772	206.8	154.3	0.347	0.224	3.394	0.728
Ba	22.13	64.19	54.40	101.7	76.15	115.6	5.229
La	0.1798	0.0456	0.0100	0.0299	0.0178	0.0109	0.0120
Ce	0.1939	0.0900	0.0148	0.0400	0.0307	0.0106	0.0157
Pr	0.0255	0.0109	0.0025	0.0042	0.0034	0.0016	0.0037
Nd	0.1300	0.0792	0.0060	0.0131	0.0193	0.0101	0.0128
Sm	0.0336	0.0265	0.0038	0.0083	0.0073	0.0043	0.0081
Eu	0.0248	0.0155	0.0061	0.0138	0.0091	0.0065	0.0019
Gd	0.0740	0.0359	0.0035	0.0094	0.0096	0.0082	0.0042
Tb	0.0146	0.0042	0.0004	0.0015	0.0016	0.001	0.0013
Dy	0.1160	0.0161	0.0032	0.0116	0.0083	0.0039	0.0044
Ho	0.0305	0.0022	0.0009	0.0030	0.0026	0.0023	0.0021
Er	0.0985	0.0063	0.0018	0.0116	0.0074	0.0048	0.0050
Tm	0.0153	0.0008	0.0006	0.0022	0.0016	0.0015	0.0006
Yb	0.1000	0.0043	0.0026	0.0115	0.0086	0.0070	0.0041
Lu	0.0170	0.0008	0.00079	0.0028	0.0016	0.0016	0.0006
Hf	0.012	0.014	0.010	0.031	1.242	0.006	0.008
W	0.012	6.417	0.377	0.021	0.025	0.014	0.058
Tl	0.025	0.097	0.004	0.028	0.006	0.030	0.024
Pb	0.739	0.192	0.140	0.241	0.141	9.276	0.095

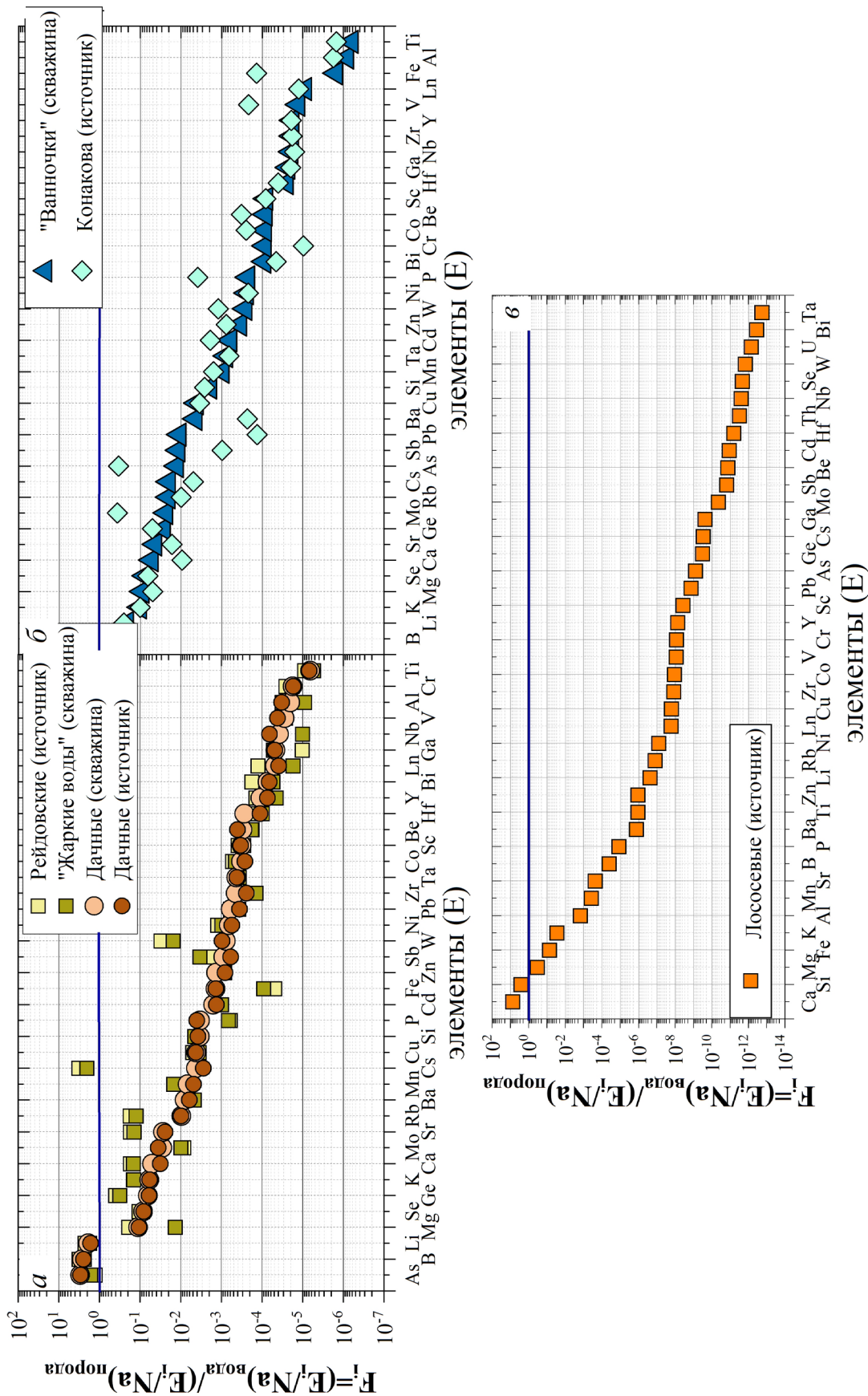


Рис. 7. Коэффициенты распределения элементов (F), нормированные на Na для Рейдовских вод (источники и скважина комплекса «Жаркие воды») и Дачных источников (а); для скважины водно-оздоровительного комплекса «Ванночки» и источников мыса Конакова (б); для источников Лососевые (в). Горизонтальная жирная линия $F_i = 1$ соответствует изохимическому растворению породы.

Fig. 7. Distribution coefficients of elements (F) normalized to Na for Reidovskiye waters (springs and a well of the «Hot Waters» complex) and Dachnye springs (a); for the well of the water- recreational complex «Vannochki» and Cape Konakov springs (b); for Lososevye springs (c). The horizontal bold line $F_i = 1$ corresponds to isochemical dissolution of the rock.

по их убыванию в водах, вскрытых скважиной в районе Дачных источников (рис. 7а) и в термальных водах, вскрытых вблизи г. Курильск (рис. 7б). Хорошо видно, что для всех групп термоявлений подвижность микроэлементов по отношению к натрию в основном существенно ниже, коэффициенты обогащения монотонно уменьшаются в пределах семи порядков со схожей поэлементной расстановкой. Небольшое обогащение элементами As, В и Li наблюдается только для вод Рейдовских и Дачных источников. Повышенные концентрации высокоподвижных В и As могут быть связаны с дополнительным поступлением из вмещающих вулканогенно-осадочных пород. Литий способен накапливаться в седиментационных растворах (Солодов и др., 1980). Относительно высокое содержание цезия в Рейдовских источниках (рис. 8), указывает на отсутствие глинистых минералов во вмещающих горизонт термальных вод породах, способных сорбировать данный элемент.

Источники Лососевые, относящиеся к другому гидрохимическому типу, характеризуются другим распределением элементов. Для этих источников наблюдаются низкие концентрации микроэлементов, коэффициенты обогащения изменяются в пределах 11 порядков. Выше породных или близки к ним только макрокомпоненты Ca, Mg, Si и Fe, что обычно для сульфатных вод

термальных полей активных вулканов. Наиболее вероятно, что формирование данного типа вод происходит в близповерхностных условиях в зоне интенсивного водообмена без длительного взаимодействия с вмещающими породами.

Поведение редкоземельных элементов в воде береговых источников центральной части о. Итуруп характеризуется рядом особенностей, связанных, по нашему мнению, как с различиями в условиях разгрузки этих вод, так и с химическими свойствами редкоземельных элементов (РЗЭ). В Лососевых источниках, характеризующимися самым низкими величинами pH (5.9) определены самые высокие концентрации РЗЭ, выше 1 мкг/л. В остальных источниках суммы РЗЭ очень низкие 0.05–0.16 мкг/л. В распределении содержаний в различных группах источников нет связи с температурой (Т) или минерализацией (М). Так, самые высокие суммарные значения (0.16 мкг/л) выявлены в Дачных источниках, минерализация которых составляет 4 г/л и Т = 24–31°C, а в водах, вскрытых вблизи г. Курильск (комплекс «Ванночки») при М = 8 г/л, Т = 46°C, Σ РЗЭ = 0.06 мкг/л. В наиболее горячих Рейдовских источниках с Т = 82°C и минерализацией 3.8–4.1 г/л общее количество редкоземельных элементов минимально (0.05 мкг/л).

Спектры распределения РЗЭ в термальных водах, нормированных по отношению

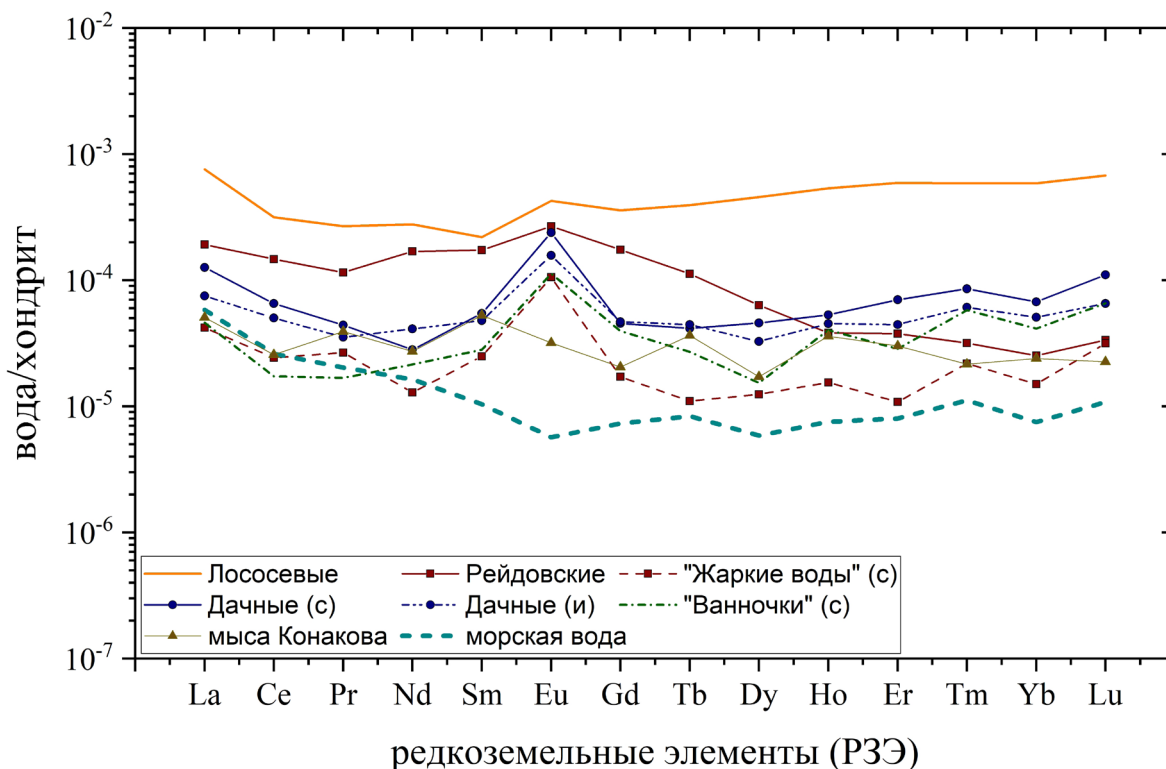


Рис. 8. Нормированные профили редкоземельных элементов в термальных водах. Данные для построения профиля морских вод по (Балашов, 1976).

Fig. 8. Normalized profiles of rare earth elements in thermal waters. Data for constructing a seawater profile from (Balashov, 1976).

к хондриту по (McDonough, Sun, 1995) для большей части источников схожи между собой (рис. 8). Они имеют дугообразную форму, выражающую обогащение, как легкими, так и тяжелыми РЗЭ по отношению к средней группе элементов, но с ярко выраженным пиком у Eu. Крайне низкие содержания лантаноидов с резкой положительной европиевой аномалией неоднократно фиксировались для вод со значениями pH ~7 Камчатки и Приморья (Чудаев и др., 2017 и ссылки в ней). Показано, что избирательное поступление в раствор Eu, благодаря наличию его двухвалентных форм Eu^{2+} и Eu^{3+} происходит в результате взаимодействия подземных вод с плагиоклазами вмещающих вулканогенных пород в восстановительных условиях.

Следует отметить, что если профили РЗЭ в водах из скважины и естественного выхода Дачных источников, практически идентичны, то в водах Рейдовской группы (источники и скважина водно-оздоровительного комплекса «Жаркие воды») они существенно отличаются. Распределение лантаноидов в водах источников мыса Конакова схоже с морским распределением, но с более высоким суммарным содержанием элементов данной группы. В данном случае наблюдается плавная линия с характерным обеднением ряда легких лантаноидов. Такое поведение, по нашему мнению, связано с осаждением гидроокислов железа за счет окисления Fe^{2+} кислородом воздуха при выходе вод на поверхность. С процессом осаждения, видимо, связана небольшая потеря легких РЗЭ.

ВЫВОДЫ

Термальные воды, формирующиеся в неогеновых отложениях рыбаковской свиты и разгружающиеся на Тихоокеанском и Охотоморском побережьях центральной части о. Итуруп относятся к единому гидрохимическому типу термальных вод, а именно к субнейтральным хлоридным/хлоридно-гидрокарбонатным натриевым водам с минерализацией менее 10 г/л. Исключение составляют только воды источников Лососевые, которые формируются в раннечетвертичном фундаменте современной постройки вулкана Богдан Хмельницкий, относятся к другому гидрохимическому типу слабокислых $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$ вод с минерализацией 3 г/л.

В составе свободных газов изученных термальных вод преобладают диоксид углерода (Дачные источники и воды водно-оздоровительного комплекса «Ванночки»), азот (источники Рейдовские и мыса Конакова) и метан (Горячие ключи).

Все источники характеризуются небольшими (0.1 л/с) до незначительных (0.02–0.05 л/с)

дебитами. При этом пробуренные рядом скважины вскрывают горизонты напорных вод со средним дебитом самоизлива ~5 л/с.

В химическом составе термальных источников прослеживается влияние морских вод, особенно в источниках мыса Конакова и комплекса «Ванночки», расположенных непосредственно на побережье. Для более детального изучения условий формирования термальных вод необходимо проведение дополнительных исследований, включая анализ изотопного состава вод и газов. Все источники характеризуются крайне низкими содержаниями микроэлементов, включая РЗЭ.

Расчетные величины индексов насыщения для набора гидротермальных минералов согласуются с реальной обстановкой вблизи источников. Расчетное перенасыщение растворов по отношению к окислам и гидроокислам железа подтверждается сформированными железистыми корками, налетами, натеками и др., сопровождающие выходы термальных вод на поверхность. Перенасыщение по отношению к карбонатам проявляется в виде мощных травертиновых плащей, образующихся при сбросах термальных вод, вскрытых скважинами, на рельеф.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-17-00016.

Список литературы [References]

- Балашов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 266 с. [*Balashov Yu.A.* Geochemistry of rare earth elements. M.: Nauka, 1976. 266 p. (in Russian)].
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с. [*Voitkevich G.V., Kokin A.V., Miroshnikov A.E., Prokhorov V.G.* A Handbook of Geochemistry, Moscow: Nedra, 1990. 480 p. (in Russian)].
- Гидрогеология СССР. Том XXIX. Камчатка, Курильские и Командорские острова / Под ред. Голевой Г.А. М.: «Недра», 1972. 364 с. [*Hydrogeology of the USSR. V. XXIX. Kamchatka, Kuril and Commander Islands / Ed. Goleva G.A. Moscow: Nedra, 1972. 364 p. (in Russian)*].
- Дегтерев А.В., Козлов Д.Н., Хубаева О.Р., Хомчановский А.Л.* Экспедиция по изучению новых термальных проявлений на о. Итуруп в 2022 г. // Геосистемы переходных зон. 2022. Т. 6. № 2. С. 130–135. [*Degterev A.V., Kozlov D.N., Khubaeva O.R., Khomchanovsky A.L.* Expedition to study new thermal manifestations on Iturup Island in 2022 // Geosystems of transitional zones. 2022. V. 6. № 2. P. 130–135].
- Жарков Р.В.* Термальные источники Южных Курильских островов. Владивосток: Дальнаука, 2014. 378 с. [*Zharkov R.V.* Thermal springs of the South Kuril Islands. Vladivostok: Dalnauka, 2014. 378 p. (in Russian)].
- Знаменский В.С., Никитина И.Б.* Гидротермы центральной части острова Итуруп (Курильские

- острова) // Вулканология и сейсмология. 1985. № 5. С. 44–65 [Znamensky V.S., Nikitina I.B. Hydrotherms of the central part of Iturup Island (Kuril Islands) // Volcanology and seismology. 1985. № 5. P. 44–65 (in Russian)].
- Знаменский В.С., Никитина И.Б. Генетические типы современных гидротерм и их продукты (Южные Курильские острова) // Новые и дефицитные виды неметаллических полезных ископаемых. М.: Наука, 1987. С. 149–199 [Znamensky V.S., Nikitina I.B. Genetic types of modern hydrotherms and their products (Southern Kuril Islands) // New and scarce types of non-metallic minerals. M.: Nauka, 1987. P. 149–199 (in Russian)].
- Калачева Е.Г. Экспедиционные исследования Курильских островов в 2021 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2021. № 3. Вып. 51. С. 101–109 [Kalacheva E.G. Expeditional exploration of the Kuril Islands in 2021 // Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle. 2021. № 3(51). P. 101–109 (in Russian)].
- Мархинин Е.К., Стратула Д.С. Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 212 с. [Markhinin E.K., Stratula D.S. Hydrotherms of the Kuril Islands. M.: Nauka, 1977. 212 p. (in Russian)].
- Смирнов С.З., Рыбин А.В., Соколова Е.Н. и др. Кислые магмы кальдерных извержений острова Итуруп: первые результаты исследования расплавных включений во вкрапленниках пемз кальдеры Львиная пасть и перешейка Ветровой // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36 № 1. С. 52–69 [Smirnov S.Z., Rybin A.V., Sokolova E.N. et al. Acid magmas of the caldera-forming eruptions in Iturup Island: the first results of studies of the melt inclusions in phenocrysts pumice of Lvinaya Past and VetrovoyPeresheyek calderas // Russian Journal of Pacific Geology. 2017. V. 11. № 1. P. 46–63. <https://doi.org/10.1134/S1819714017010080>].
- Солодов Н.А., Балашов Л.С., Кременецкий А.А. Геохимия лития, рубидия и цезия. М.: Недра, 1980. 233 с. [Solodov N.A., Balashov L.S., Kremenetsky A.A. Geochemistry of lithium, rubidium and cesium. M.: Nedra, 1980. 233 p. (in Russian)].
- Чудаев О.В., Харитонова Н.А., Челноков Г.А. и др. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего востока России в условиях природных и антропогенных аномалий. Владивосток: Наука, 2017. 150 с. [Chudaev O.V., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A. et al. Geochemical features of the behavior of rare earth elements in the waters of the Russian Far East under conditions of natural and anthropogenic anomalies. Vladivostok: The science, 2017. 150 p. (in Russian)].
- Giggenbach W.F. Chemical techniques in geothermal exploration // Application of Geochemistry in Geothermal reservoir Development. Rome, 1991. P. 119–144.
- Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V 52. Iss. 12. P. 2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. № 3–4. P. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations // U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 1999. 312 p. <https://doi.org/10.3133/wri994259>
- Peiffer L., Taran Y., Lounejeva E. et al. Tracing thermal aquifers of El Chichon volcano–hydrothermal system (Mexico) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr and REE // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2011. V. 205. Iss. 3–4. P. 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2011.06.004>

COASTAL THERMAL SPRINGS IN THE CENTRAL PART OF ITURUP ISLAND: MACRO- AND MICROELEMENT COMPOSITION

E.G. Kalacheva, T.A. Kotenko, E.V. Voloshina, D.Yu. Erdnieva

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

Received June 08, 2022; revised September 07, 2022; accepted September 26, 2022

Based on the results of expeditionary studies (July 2021), geochemical features of thermal waters (natural manifestations and borehole waters) discharging near or directly on the Sea of Okhotsk and Pacific coasts of the central part of Iturup Island were considered: Reidovskie, Lososevye, Cape Konakov, Goryachie Klyuchi, Dachnye, water-recreational complex «Vannochki». The springs (with the exception of Lososevye) belong to subneutral $\text{Cl}(\text{Cl}-\text{HCO}_3)$ -Na waters with salinity less than 10 g/l. The Lososevye springs are of the weakly acidic HCO_3 - SO_4 -Ca-Na type with salinity of 3 g/l. The spontaneous gas is dominated by CO_2 (Dachnye and Vannochki), N_2 (Reidovskie and Cape Konakov) and CH_4 (Goryachie Klyuchi). Against the background of a general extremely low content of microelements, thermal waters are enriched with boron and lithium. The springs are characterized by small (0.1 l/s) to insignificant (0.02–0.05 l/s) flow rates, while wells drilled nearby uncover horizons of pressurized waters.

Keywords: *Iturup, thermal springs, chemical composition, trace elements.*