

СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ МУТНОВСКОГО ГЕОТЕРМАЛЬНОГО РАЙОНА И КАЛЬДЕРЫ УЗОН (КАМЧАТКА)

© 2019 г. В.А. Потурай*, В.Н. Компаниченко**

*Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН
Россия, 679016, Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4
e-mail: *poturay85@yandex.ru; **kompanv@yandex.ru*

Поступила в редакцию 11.12.2017 г.

После доработки 28.02.2018 г.

Принята к публикации 28.02.2018 г.

Исследованы состав и молекулярно-массовое распределение предельных углеводородов в стерильной пароводяной смеси из скважин и в высокотемпературных источниках Мутновского геотермального района и кальдеры Узон. В конденсате пароводяной смеси и термальных водах Мутновского района установлены низкомолекулярные *n*-алканы, образованные в результате термогенных процессов. Для кипящего грязевого котла в Донном фумарольном поле характерны углеводороды, происхождение которых связано, вероятно, с термокаталитическими превращениями биомассы термофилов. Отдельным типом молекулярно-массового распределения углеводородов характеризуется гейзер в кальдере вулкана Узон. Здесь установлены высокомолекулярные *n*-алканы, образование которых связано с двумя процессами: химическим ре-синтезом органических остатков растительного происхождения и биогенным синтезом при возможном участии бактерий и водорослей.

Ключевые слова: углеводороды, генезис, пароводяная смесь, термальные воды

DOI: 10.31857/S0016-752564179-88

ВВЕДЕНИЕ

Полуостров Камчатка является активным вулканическим регионом, который изобилует действующими вулканами и гидротермальной деятельностью. При этом геотермальные месторождения здесь формируются в условиях резкого термоградиентного режима благодаря близкому положению магматического очага к поверхности. Одни из наиболее мощных и высокотемпературных геотермальных районов на полуострове – Мутновский район и кальдера вулкана Узон. Близповерхностные области гидротермальных систем этих районов вследствие относительно невысокой температуры (<100–110 °С) населены сообществами термофильных микроорганизмов (Ефимова, 2005; Заварзин и др., 1989) и таким образом представляют собой специфичные гидротермальные экосистемы. Их более глубокие области, очевидно, являются безжизненными в результате действия высоких температур (выше 110–120 °С) и давления.

В гидротермальных системах возможно абиогенное образование органического вещества (ОВ) в результате протекания химических реакций, которые инициируются высокой температурой, давлением, рН, Eh и составом водовмещающих пород. При этом внимание мирового научного сообщества сосредоточено в основном на подводных океанических гидротермальных системах (Симонейт, 1986; Шульга и др., 2010; Aubrey et al., 2009; Fiebig et al., 2007; Fu et al., 2007; Holm, Charlou, 2001; Konn et al., 2015; Simoneit, 2004; и др.). Проведенные здесь исследования доказывают возможность синтеза сложных углеводородных смесей из неорганических веществ путем восстановления оксидов углерода водородом при специфических термобарических условиях и в присутствии катализаторов, в роли которых выступают различные минералы из водовмещающих пород (ассоциации пирит–пирротин–магнетит, фаялит–магнетит–кварц и др.) (Holm, Andersson, 2005). Вероятность химического (небиогенного) синтеза органических соединений, чаще всего насыщенных

углеводородов (УВ), рассматривается в работах, посвященных лабораторным экспериментам и компьютерному моделированию по синтезу ОВ в условиях, отвечающих гидротермальной системе в разрезе земной коры (Барсуков, Рыженко, 2001; Лаверов и др., 1996; Рыженко и др., 1996; 2015; Cleaves et al., 2009; McCollom, 2013; Rushdi, Simoneit, 2001; Shock, Canovas, 2010; и др.).

Возможность абиогенного синтеза УВ в наземных гидротермальных системах изучена гораздо слабее. В пределах полуострова Камчатка проводились исследования летучих соединений сольфатар и гидротерм Мутновского и Узонгейзерного районов (Исидоров и др., 1991). Были установлены галогенуглеводороды, предположительно имеющие абиогенный генезис. Во флюидах ряда гидротермальных систем Камчатки изучались аминокислоты, среди которых в конденсате пароводяной смеси установлен глицин, образование которого связано с абиогенными процессами (Мухин и др., 1979). Также изучаются УВ нефтепроявлений в кальдере Узон (Бескровный, Лебедев, 1971; Галимов и др., 2015; Карпов, 1988; Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009). По предположению ряда исследователей, источником УВ здесь являются биомассы микроорганизмов и остатков растений, обитаю-

щих в сфере круговорота термальных вод (Варфоломеев и др., 2011; Галимов и др., 2015; Конторович и др., 2011; Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009). В большинстве работ предполагается, что в существующих термальных водах состав УВ может существенно различаться, поэтому изучение УВ и их генезиса в гидротермальных системах является актуальным. Ранее нами проводились исследования ОВ и УВ в термальных водах континентальной части Дальнего Востока (ДВ) (Компаниченко, Потурай, 2015; Потурай, 2017а) и полуострова Камчатки (Компаниченко и др., 2016; Kompanichenko et al., 2015). В частности, установлено, что алканы в термальных водах Приамурья образовались в результате химического ресинтеза органических растительных остатков, а в Нижнепаратунских источниках — в результате термогенных процессов (Потурай, 2017б). Однако состав и молекулярно-массовое распределение предельных углеводородов и их сравнение в конденсате стерильной (лишенной жизни) пароводяной смеси и в высокотемпературных источниках, населенных сообществами термофильных микроорганизмов (которые являются потенциальным источником УВ) Мутновского и Узонского геотермальных районов, подробно не изучались, что и побудило нас к выполнению данного исследования.

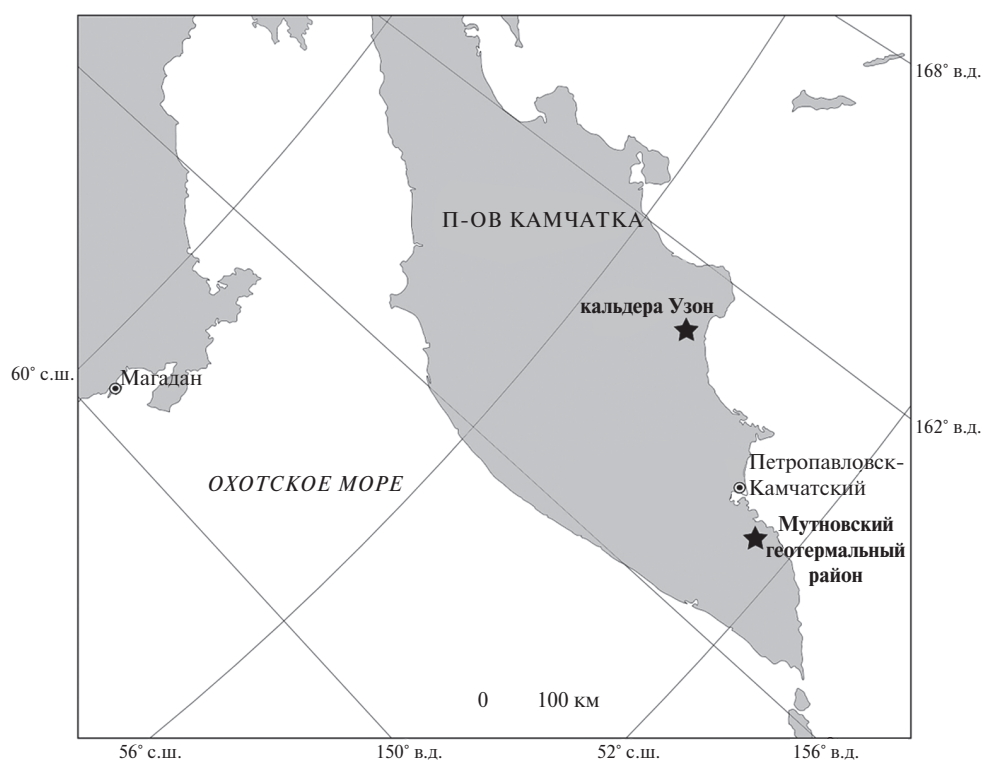


Рис. 1. Обзорная карта с местом расположения исследуемых геотермальных месторождений.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мутновский геотермальный район

Мутновский геотермальный район располагается в южной части Восточно-Камчатского вулканического пояса, в 70 км к юго-западу от г. Петропавловска-Камчатского (рис. 1). Район сложен эффузивными и вулканогенно-осадочными отложениями от олигоценового до современного возраста. Четвертичные породы представлены вулканическими образованиями: лавами, туфами, игнимбритами и пемзами (Чудаев и др., 2000). Термальные поля района пространственно и структурно связаны с Северо-Мутновской вулканотектонической зоной субмеридионального простирания (Компаниченко и др., 2016). В пределах Мутновского геотермального района находятся три мощных термальных поля – Донное (непосредственно в кратере вулкана Мутновский), Дачное, Северо-Мутновское (в 3–4 км на север от кратера) и несколько более мелких. Каждое термальное поле состоит из большого количества – от нескольких десятков до нескольких сотен – горячих источников, грязевых котлов и парогазовых струй (фумарол). В пределах Дачного и прилегающего к нему Верхне-Мутновского термальных полей действует Мутновская геотермальная электростанция.

Стерильная пароводяная смесь. В пределах Мутновского геотермального района углеводородный состав был изучен в конденсате пароводяной смеси двух скважин. Интерес к изучению УВ в конденсатах заключается в том, что при очень высокой температуре они являются безжизненными (стерильными). Соответственно, органические вещества, которые здесь находятся, не могут быть синтезированными гидротермальной биотой. Это предполагает их происхождение за счет абиогенных процессов, включая ресинтез биогенных органических остатков, экстрагированных из вмещающих пород. Кроме этого, большая глубина скважин позволяет опробовать необитаемую область (учитывая высокий термоградиент) гидротермальных систем. Опробовалась эксплуатационная скважина № 4-Э Мутновской геотермальной электростанции (Дачное поле). Флюид поднимается из глубины 1600–2000 м. Его температура на устье скважины 175 °С, давление 8.1 бара, рН 4. Другая опробованная скважина № 3 в Северо-Мутновском поле является открытой и фонтанирует на высоту до 40–50 м. На выходе температура пароводяной смеси составляет 95 °С, рН 9, а глубина

скважины 1800 м. Возможность наличия микроорганизмов в смеси представляется маловероятной, учитывая высокий геотермический градиент в пределах термального района (быстрое повышение температуры с глубиной) и существенное преобладание пара над жидкой фазой.

Термальные источники. Всего было опробовано 4 горячих источника – по 2 в Дачном и Донном термальных полях, имеющих кислую реакцию среды (рН 3–3.5). Во всех источниках наблюдается заметный выход газовых пузырьков. Их температура превышает 90 °С, являясь близкой к точке кипения для соответствующего гипсометрического уровня. Микробиологический анализ этих источников нами не проводился, но имеющиеся данные по микробиоте гидротерм Камчатки (Ефимова, 2005; Заварзин и др., 1989) позволяют предполагать в них наличие гипертермофильных архей и бактерий.

Кальдера Узон

Кальдера Узон занимает западную часть крупной Узон-Гейзерной вулканотектонической структуры (рис. 1). В фундаменте этой структуры залегает толща вулканогенно-осадочных пород плиоцена. Нижне-тимановская и верхне-тимановская свиты верхнего плиоцена сложены вулканогенными породами от базальтов до андезитов, дацитов и игнимбритов (Чудаев и др., 2000). В соответствии с пространственным расположением выделяют следующие термальные поля: Восточное, Оранжевое, Северное, район Фумарольного озера и Западное. В пределах Восточного термального поля был опробован гейзер «Шаман». Высота пароводяного столба достигает 7 м, в воде на начальной стадии деятельности наблюдалась заметная примесь глины. Температура ≈100 °С, рН 5.8, минерализация 3.7 г/л, воды хлоридно-натриевые (Компаниченко и др., 2016).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы термальной воды и конденсат пароводяной смеси были отобраны в августе 2009 г. Концентрат органических соединений был получен методом твердофазной экстракции непосредственно на месте отбора проб. Качественный анализ органических соединений осуществлялся методом капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории КЦЭМП (аналитик – В.Л. Рапопорт). Подробно используемая методика

анализа описана в работе (Потурай, 2017б). Выбранный метод позволил уверенно разделить нормальные алканы состава C_9-C_{30} . Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам Ковача. Индекс Ковача рассчитан при использовании стандартной смеси n-алканов фирмы Supelco C_7-C_{40} . Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Были получены относительные концентрации в процентах. Сумма всех гомологов, установленных в пробе, равнялась 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Алканы или парафины присутствуют во всех изученных объектах, причем их доля в составе среднелетучего ОВ составляет значительную часть – до 35% (в среднем около 20%). Ранее

нами было установлено, что в исследуемых термальных водах содержится 95 органических соединений, относящихся к 16 гомологическим рядам. Причем стерильная пароводяная смесь характеризуется бедным составом ОВ, среди которого преобладают простые углеводороды (предельные и ароматические) – до 80% (Компаниченко и др., 2016).

Данные по нормальным алканам (n-алканам) приведены в табл. 1. Среди ОВ углеводороды представляют собой единственную группу биогенных соединений, сохраняющуюся в течение длительного геологического времени. При этом n-алканы являются прямыми органогеохимическими маркерами, т.к. образуются путем прямого наследования биохимических структур продуцентов ОВ из различных источников растительного и животного происхождения (Гаретова, 2013), что позволяет достаточно уверенно опреде-

Таблица 1. Предельные углеводороды в исследуемых термальных водах и пароводяной смеси, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания

Название	Формула	Мол. масса	Место отбора пробы воды*						
			1	2	3	4	5	6	7
			Доля, %						
Нонан	C_9H_{20}	128	-	-	-	4	-	-	-
Декан	$C_{10}H_{22}$	142	11	21.1	17	33.2	10.2	-	-
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	156	47	47.2	54.1	45.2	47.4	-	-
Додекан	$C_{12}H_{26}$	170	18.7	11.1	17.8	5.4	22	-	9.1
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	184	3.4	1.8	2.7	-	3.9	4.6	-
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	198	4.7	3.7	3.3	3.6	5.2	17.2	-
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212	4.2	3.8	3	3.3	5.9	22.5	-
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226	2.6	2.6	2.1	3.3	4	28.1	-
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	240	1.5	1.9	-	2.1	1.3	21.7	-
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	254	1.1	0.5	-	-	-	5.9	-
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	268	0.6	-	-	-	-	-	-
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	282	0.8	-	-	-	-	-	-
Генэйкозан	$C_{21}H_{44}$	296	0.9	-	-	-	-	-	-
Докозан	$C_{22}H_{46}$	310	0.8	-	-	-	-	-	-
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	324	0.6	1.1	-	-	-	-	6.9
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	338	0.6	-	-	-	-	-	8
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	352	0.8	0.9	-	-	-	-	12
Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	366	0.4	1.2	-	-	-	-	14.4
Гептакозан	$C_{27}H_{56}$	380	-	1.9	-	-	-	-	14.1
Октакозан	$C_{28}H_{58}$	394	-	1.3	-	-	-	-	9.6
Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	408	-	-	-	-	-	-	14.4
Триакоктан	$C_{30}H_{62}$	422	-	-	-	-	-	-	11.5

* - 1 – Мутновская ГЕОТЭС, скважина № 4-э; 2 – Северо-Мутновские источники, скважина № 3; 3 – Дачное термальное поле, кипящий водяной котел 1; 4 – Дачное термальное поле, кипящий водяной котел 2; 5 – Донное фумарольное поле, кипящий водяной котел 1; 6 – Донное фумарольное поле, кипящий грязевой котел 2; 7 – кальдера Узон, гейзер «Шаман»; «-» – компонент не установлен.

лить исходный тип ОВ, который в данном случае будет биогенным. Кроме этого, образование парафинов может быть связано с процессами термодиссоциации (в т.ч. и биогенных органических остатков, экстрагированных из водовмещающих пород) и результатом поликонденсационных реакций при восстановлении оксидов углерода водородом. И в том и в другом случае алканы можно считать абиогенно образованными, т.е. синтезированными вне живых организмов. Например, поликонденсационные реакции могут идти по широко известному синтезу Фишера-Тропша: $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ или Кельбеля-Энгельгардта: $(3n+1)\text{CO} + (n+1)\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (2n+1)\text{CO}_2$. Однако вклад таких реакций в образование УВ в исследуемых термальных водах и пароводяной смеси представляется маловероятным, учитывая молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, которое не описывается классическим уравнением Андерсона-Шульца-Флори (АШФ-распределение) (Глебов, Клигер, 1994). При АШФ-распределении профиль предельных УВ имел бы вид плавной кривой, которая характеризует последовательное снижение концентрации гомологов с ростом числа углеродных атомов. При этом этот процесс идет вне зависимости от четности/нечетности атомов углерода в молекуле.

При определении происхождения предельных углеводородов в водном объекте используется ряд критериев. Характерные максимумы гомологов и групп гомологов указывают на преобладающий источник ОВ (бактериальный, фитопланктонный, растительный и т.д.). Кроме этого, для определения происхождения ОВ используются индексы нечетности СРІ и ОЕР (Немировская, 2008; Симонейт, 1986; Шульга и др., 2010; Bray, Evans, 1961; Hunt, 1979). Индекс СРІ (Carbon Preference Index) — это отношение нечетных алканов к четным в высокомолекулярной области (1), индексы ОЕР (odd-to-even predominance) — это отношение нечетных гомологов к ближайшим четным (2). Если значение индексов нечетности близко либо равно единице — ОВ глубоко преобразовано, в том числе и в результате химического ресинтеза разложенного ОВ, имевшего первичное биогенное происхождение (т.е. имеет абиогенный генезис). Подробно об используемых критериях распределения насыщенных УВ можно посмотреть в работе (Потурай, 2017б).

$$\text{CPI} = \frac{(\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33}) + (\text{C}_{23} + \text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31})}{2(\text{C}_{24} + \text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32})}, \quad (1)$$

$$\text{OEP}_n = \frac{\text{C}_{n-2} + 6\text{C}_n + \text{C}_{n+2}}{4(\text{C}_{n-1} + \text{C}_{n+1})}. \quad (2)$$

Мутновский геотермальный район

Пароводяная смесь. В конденсате стерильной пароводяной смеси присутствуют алканы состава *n*-C₁₀–C₂₈ (табл. 1). Можно выделить две фракции — низкомолекулярные и высокомолекулярные гомологи (рис. 2а, б). В первой фракции максимум приходится на гомолог *n*-C₁₁, при этом доля алканов *n*-C₁₀–C₁₄ достигает 85% (табл. 2). Эта группа предельных УВ нехарактерна для живых организмов. Бактерии синтезируют низкомолекулярные нечетные гомологи *n*-C₇, *n*-C₉, *n*-C₁₁, *n*-C₁₃ и *n*-C₁₅ с максимумом на *n*-C₉ и практически не синтезируют четные гомологи *n*-C₈, *n*-C₁₀, *n*-C₁₂ и *n*-C₁₄ (Пошибаева, 2015). Здесь же соотношение четных и нечетных углеводородов практически равно, со слабым преобладанием нечетных алканов (нч/ч *n*-C₁₀–C₁₄ — 1.5). УВ с короткой цепью *n*-C₁₀–C₁₄ гидротермальной биотой вообще не синтезируются (Шульга и др., 2010). Вероятно, основная часть УВ в конденсате пароводяной смеси — это продукт термодиссоциационного преобразования органических остатков, которые поступили в результате процессов, происходящих в системе вода (пар)—порода (возможно, при участии летучих компонентов магмы, хотя доля глубинного флюида для Донного фумарольного поля невысока (Зеленский и др., 2012)). Это косвенно подтверждается и тем, что здесь отсутствуют четные карбоновые кислоты (которые синтезируются бактериями) и другие явно биогенные компоненты — стероиды, эфиры и терпены (Компаниченко и др., 2016). Индексы нечетности, которые удалось рассчитать, также указывают на преимущественно термогенный генезис УВ в пароводяной смеси. Исключение представляет только ОЕР₂₅, значение которого превышает единицу (особенно во флюиде скважины № 3 — 1.7). Это может говорить о том, что незначительная часть алканов в высокомолекулярной области образовалась, вероятно, при возможном цианобактериальном участии (учитывая, что гомолог *n*-C₂₅ характерен для цианобактерий), хотя такое предположение и не является очень вероятным вследствие высокой температуры стерильной пароводяной смеси. Следует отметить, что рассчитанные соотношения пристан/*n*-C₁₇ и фитан/*n*-C₁₈, которые используются в графиках Коннана-Кассоу для пароводяной смеси скважины № 4-Э, указывают на низкую термическую зрелость УВ (рис. 2з). Схожий механизм образования УВ был выявлен нами и в высокотемпературном растворе Нижнепаратунских источников. Здесь при температуре воды на выходе из скважины 82.5 °С также

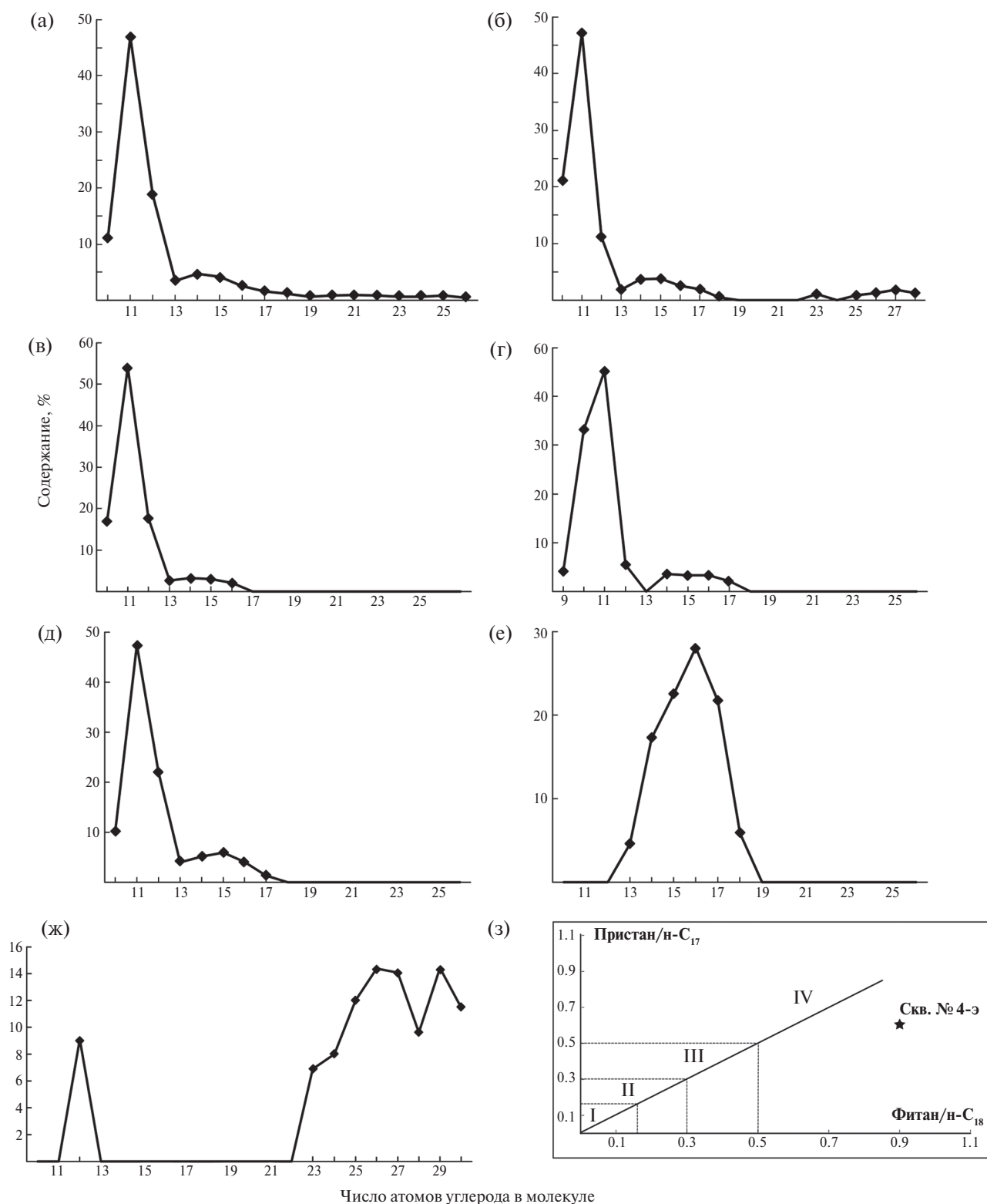


Рис. 2. Графики распределения n-алканов в исследуемых термальных водах и пароводяной смеси и характеристика термической зрелости углеводородов: конденсат пароводяной смеси скважины № 4-Э Мутновской ГЕОТЭС (а); конденсат пароводяной смеси скважины № 3 Северо-Мутновских источников (б); кипящий водяной котел 1 Дачных источников (в); кипящий водяной котел 2 Дачных источников (г); кипящий водяной котел 1 Донного fumarольного поля (д); большой кипящий грязевой котел 2 Донного fumarольного поля (е); гейзер «Шаман» кальдеры Узон (ж); характеристика термической зрелости углеводородов смеси из скважины № 4-Э (3). Зоны термической зрелости: I – аномально высокая; II – высокая; III – умеренная; IV – средняя (низкая).

Таблица 2. Молекулярно-массовое распределение предельных углеводородов в исследуемых термальных водах и пароводяной смеси

Критерии распределения	Место отбора пробы воды*						
	1	2	3	4	5	6	7
C_{\max}	$C_{11}; C_{22}$	$C_{11}; C_{27}$	C_{11}	C_{11}	C_{11}	C_{16}	$C_{12}; C_{29}$
$\Sigma n-C_{10}-C_{14}$, %	84.9	84.9	94.9	87.3	88.7	21.8	9.1
нч/ч $C_{10}-C_{14}$	1.5	1.4	1.5	1.1	1.4	-	-
$\Sigma n-C_{15}, C_{17}, C_{19}$, % фитопланктон, водоросли	6.3	5.7	2.3	5.4	7.2	44.2	-
$\Sigma n-C_{16}, C_{20}-C_{24}$, % бактерии	6.4	-	-	-	-	28.1	14.9
$\Sigma n-C_{21}, C_{23}, C_{25}$, % водоросли	2.3	2	-	-	-	-	18.9
н/в	40	14.7	100	100	100	100	0.1
нч/ч	1.4	1.4	1.5	1.2	1.4	0.9	0.9
OEP ₁₅	1	1	1	0.8	1.1	0.9	-
OEP ₁₇	1	1.2	-	1.2	0.9	1.1	-
OEP ₁₉	0.8	-	-	-	-	-	-
OEP ₂₃	1	-	-	-	-	-	1.6
OEP ₂₅	1.4	1.7	-	-	-	-	1
OEP ₂₇	-	1.2	-	-	-	-	1.2
OEP ₂₉	-	-	-	-	-	-	1.2
CPI	-	-	-	-	-	-	1

* - Места отбора пробы указаны в примечании к табл. 1; н/в – отношение низкомолекулярных алканов (до $n-C_{22}$) к высокомолекулярным гомологам (от $n-C_{23}$); нч/ч $C_{10}-C_{14}$ – отношение нечетных алканов к четным в диапазоне гомологов $C_{10}-C_{14}$; нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции; «-» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в пробе.

значительно преобладают низкомолекулярные алканы состава $n-C_{10}-C_{14}$ (до 78%), образованные в результате термогенных процессов (Потурай, 2017б).

Термальные источники. В термальной воде источников (гидротермальных экосистемах) обитают различные термофильные комплексы, поэтому состав ОВ здесь более разнообразен, чем в конденсате пароводяной смеси. Наряду с предельными и ароматическими УВ здесь содержатся биогенные карбоновые кислоты и их эфиры, спирты, терпены и стероиды (Компаниченко и др., 2016). Однако это не отражается на молекулярно-массовом распределении n -алканов. Графики состава УВ в трех термальных источниках Мутновского района (2 в Дачном термальном поле и 1 в Донном) практически совпадают с молекулярно-массовым распределением n -алканов в конденсате пароводяной смеси (рис. 2в,г,д). Здесь присутствует только фракция низкомолекулярных гомологов состава $n-C_9-C_{17}$, причем доля алканов $n-C_{10}-C_{14}$ достигает 95% при слабом преобладании нечетных гомологов (табл. 2). Фракция высокомолекулярных гомологов вообще не установлена. Рассчитанные индексы нечетности (OEP_{15, 17})

близки к единице. Все это говорит о схожем механизме образования n -алканов в термальных источниках и в конденсате пароводяной смеси Мутновского геотермального района, где их происхождение обязано термогенным процессам. Влияния деятельности живых организмов на распределение УВ не установлено (что можно было бы ожидать, учитывая наличие термофильных комплексов и контакт термальных вод с приповерхностным почвенным слоем, содержащим биогенные органические остатки).

Молекулярно-массовое распределение УВ в четвертом термальном источнике (кипящий грязевой котел Донного fumarольного поля) отличается (рис. 2е). Следует отметить, что это наиболее крупный кипящий грязевой котел в пределах Донного fumarольного поля, расположенный в его самой верхней части. Размер котла примерно 5×10 м. Здесь установлена фракция алканов состава $n-C_{13}-C_{18}$. Гомологи с короткой ($n-C_{10}-C_{12}$) и длинной цепью отсутствуют. Максимум приходится на гомолог $n-C_{16}$ (гексадекан), а группа характерных фитопланктонных и бактериальных n -алканов достигает в сумме 72%. Это может указывать на преимущественно биогенный генезис УВ здесь, однако, рассчи-

танные индексы нечетности близки к единице, т.е. примерно равное содержание четных и нечетных гомологов как раз в области $n-C_{13}-C_{18}$. Кроме этого, на графиках также не выделяются характерные максимумы нечетных или четных гомологов (как это было бы при биогенном генезисе УВ): здесь наблюдается постепенное повышение концентрации n -алканов до $n-C_{16}$ и потом постепенное их снижение (рис. 2е). Все это не позволяет прояснить механизм образования УВ в этом источнике. Высокое содержание $n-C_{16}$ может быть связано с термокаталитическим превращением биомассы термофилов.

Кальдера Узон

Предельные УВ в новом гейзере «Шаман» занимают 7% от состава всего среднелегучего ОВ. Ранее были установлены 10 гомологических рядов, 54 соединения (Компаниченко и др., 2016). Кроме ароматических УВ широкого распространения достигают карбоновые кислоты и их эфиры, также установлены терпены, т.е. соединения биогенного происхождения. Это связано, по-видимому, с экстрагированием биогенного органического материала из сформировавшейся в посткальдерный период мощной толщи вулканогенно-осадочных пород, содержащих многочисленные прослойки с остатками высших растений и диатомовых водорослей. Это отражается и на характере молекулярно-массового распределения УВ, которое не похоже на распределение УВ во флюиде и термальных водах Мутновского района (рис. 2ж). Здесь максимального значения достигают высокомолекулярные УВ состава $n-C_{23}-C_{30}$ (отношение низкомолекулярных к высокомолекулярным гомологам – 0.1) (табл. 2). Среди n -алканов с короткой цепью установлен только додекан ($n-C_{12}$). При таком массовом преобладании высокомолекулярных гомологов индексы нечетности $OEP_{25, 27, 29}$ и $СРІ$ близки либо равны единице. Это служит фактом в пользу небиогенного происхождения высокомолекулярных УВ, при котором отмечалось бы резкое преобладание нечетных гомологов $n-C_{25}$, $n-C_{27}$, $n-C_{29}$, характерных для восков высших растений. Вероятно, основная часть n -алканов с длинной цепью образовалась в результате химического ресинтеза органических остатков, имевших первичное растительное происхождение (учитывая присутствие почти исключительно высокомолекулярных гомологов). Подобный механизм образования УВ установлен нами и для термальных вод Приамурья (Анненские и Кульдурские источники), где также при зна-

чительном преобладании высокомолекулярных n -алканов, индекс $СРІ$ равен единице.

Обращает на себя внимание наличие характерных для бактерий и водорослей групп гомологов, доля которых в сумме достигает 34%. При этом значение индекса OEP_{23} выше единицы (1.6). Это указывает на биогенное происхождение здесь части n -алканов, экстрагированных, вероятно, из водовмещающих толщ (характерные «водорослевые» алканы $n-C_{21}$, $n-C_{23}$, $n-C_{25}$ в сумме до 19%). Полученные ранее результаты по УВ в скважине К-4 и источнике Бурлящий кальдеры Узон свидетельствуют о преимущественно биогенном происхождении n -алканов (Компаниченко и др., 2016). В воде из скважины установлены в основном четные низкомолекулярные гомологи, что хорошо согласуется с данными, полученными Э.М. Галимовым с соавторами и Б.Р.Т. Симонейтом с соавторами для нефтепроявлений кальдеры Узон (Галимов и др., 2015; Simoneit et al., 2009). В источнике Бурлящий также найдены низкомолекулярные гомологи с индексом OEP_{15} 2.8, что говорит о фитопланктонном образовании предельных УВ (Компаниченко и др., 2016).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В термальных водах камчатской вулканической зоны был изучен состав и молекулярно-массовое распределение предельных УВ в конденсате стерильной пароводяной смеси и в высокотемпературных источниках, населенных сообществами термофильных микроорганизмов. Установлены значительные различия в распределении n -алканов в Мутновской и Узонской гидротермальных системах. В конденсате пароводяной смеси и в термальных водах Мутновского района характерно резкое преобладание низкомолекулярных алканов состава $n-C_{10}-C_{14}$, образованных в результате термогенных процессов. Для большого кипящего грязевого котла Донного фумарольного поля в кратере Мутновского вулкана, характерно преобладание УВ состава $n-C_{13}-C_{18}$, происхождение которых, вероятно, связано с термокаталитическими превращениями биомассы термофилов. Отдельным типом молекулярно-массового распределения предельных УВ характеризуется гейзер «Шаман» в кальдере Узон. Здесь установлены высокомолекулярные алканы состава $n-C_{23}-C_{30}$, образованные в результате химического ресинтеза растительных органических остатков. Параллельно с этим процессом в Узонском гейзере часть n -алканов образуется при возможном участии бактерий и водорослей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барсуков В.Л., Рыженко Б.Н. (2001) Температурная эволюция поровых растворов, равновесных с породами разной основности. *Геол. рудных месторожд.* (3), 208–226.
- Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. (1971) Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон. *ДАН СССР* **201**(4), 953–956.
- Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. (2011) Самая молодая нефть Земли. *ДАН* **438**(3), 345–347.
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015) Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. *Геохимия* (12), 1059–1068.
- Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Kamaleeva A.I., Kuznetsova O.V., Konopleva I.V., Vlasova L.N., Karpov G.A. (2015) Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the Uzon caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* **53**(12), 1019–1027.
- Гаретова Л.А. (2013) Углеводороды в лагунном эстуарии татарского пролива. *Известия ТИНРО* **172**, 196–207.
- Глебов Л.С., Клигер Г.А. (1994) Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша. *Усп. хим.* **63**(2), 192–202.
- Ефимова М.В. (2005) Синезеленые водоросли (цианобактерии) поверхностных термопроявлений Камчатки и возможности их использования в биотехнологии. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ТИ-БОХ ДВО РАН, 26 с.
- Заварзин Г.А., Карпов Г.А., Горленко В.М., Головачева Р.С., Герасименко Л.М., Бонч-Осмоловская Е.А., Орланский В.К. (1989) Кальдерные микроорганизмы. М.: Наука, 120 с.
- Зеленский М.Е., Таран Ю.А., Дубинина Е.О., Шапарь В.Н., Полинцева Е.А. (2012) Источники летучих компонентов для вулкана зоны субдукции: Мутновский вулкан, Камчатка. *Геохимия* (6), 555–575.
- Zelenski M.E., Taran Y.A., Dubinina E.O., Shapar' V.N., Polyntseva E.A. (2012) Sources of volatiles for a subduction zone volcano: Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Geochem. Int.* **50**(6), 502–521.
- Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. (1991) Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки. *Вулканонология и сейсмология* (3), 19–25.
- Карпов Г.А. (1988) Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. М.: Наука, 183 с.
- Компаниченко В.Н., Потурай В.А. (2015) Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения. *Тихоокеан. геология* **34**(4), 96–107.
- Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Карпов Г.А. (2016) Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон. *Вулканонология и сейсмология* (5), 35–50.
- Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2011) Кальдера вулкана Узон (Камчатка) — уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза. *Геология и геофизика* **52**(8), 986–990.
- Лаверов Н.П., Барсуков В.Л., Рыженко Б.Н. (1996) Некоторые особенности буферных редокси-реакций в системах порода–вода. *ДАН* (3), 381–384.
- Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Вакин Е.А. Ильюхина И.И., Калиниченко В.И., Милехина Е.И., Сафонова Э.Н. (1979) Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки. *ДАН СССР* **244**(4), 974–977.
- Немировская И.А. (2008) Содержание и состав углеводородов в донных осадках Сахалинского шельфа. *Геохимия* (4), 414–421. Nemirovskaya I.A. (2008) Concentration and composition of hydrocarbons in bottom sediments from the Sakhalin shelf. *Geochem. Int.* **46**(4), 378–385.
- Потурай В.А. (2017а) Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток). *Геохимия* (4), 372–380.
- Poturay V.A. (2017a) Organic matter in ground- and surface waters in the area of the Annenskii geothermal field, Russian Far East. *Geochem. Int.* **55**(4), 393–400.
- Потурай В.А. (2017б) Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России. *Тихоокеан. геология* **36**(4), 109–119.
- Пошибаева А.Р. (2015) Биомасса бактерий как источник углеводородов нефти. дис. ... канд. хим. наук. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 124 с.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н. (1996) Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем порода–вода. *Геохимия* (5), 436–454.
- Ryzhenko B.N., Barsukov V.L., Knyazeva S.N. (1996) Chemical characteristics (composition, pH, and Eh) of a rock-water system: 1. the granitoids-water system. *Geochem. Int.* **34**(5), 390–407.
- Рыженко Б.Н., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. (2015) Термодинамическое моделирование систем «порода–вода» с целью оценки их способности к генерации углеводородов. *Геохимия* (9), 842–854.
- Ryzhenko B.N., Sidkina E.S., Cherkasova E.V. (2015) Thermodynamic modeling of water-rock systems to evaluate their generative potential for hydrocarbons. *Geochem. Int.* **53**(9), 825–837.
- Симонейт Б.Р.Т. (1986) Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект. *Геохимия* (2), 236–254.
- Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А., Эдмундс У.М., Шанд П. (2000) Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 162 с.
- Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Ревельский И.А. (2010) Изучение состава n-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического

- хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии. *Океанология* **50**(4), 515–523.
- Aubrey A., Cleaves H., Bada J. (2009) The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids. *Origins Life Evol. Biosphere* **39**, 91–108.
- Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.B. (1998) Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. *Org. Geochem.* **29**(1–3), 421–428.
- Bray E.E., Evans E.D. (1961) Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **22**(1), 2–15.
- Cleaves H.J., Aubrey A.D., Bada J.L. (2009) An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems. *Origins Life Evol. Biosphere* **39**, 109–126.
- Fiebig J., Woodland A.B., Spangenberg J., Oschmann W. (2007) Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3028–3039.
- Fu Q., Sherwood L.B., Horita J., Lacrampe-Couloume G., Seyfried J.W.E., (2007) Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1982–1998.
- Holm N.G., Charlou J.L. (2001) Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **191**, 1–8.
- Holm N.G., Andersson E. (2005) Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies for the origin of life on Earth and other terrestrial planets: a review. *Astrobiology* **5**(4), 444–460.
- Hunt J.M. (1979) Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 617 p.
- Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. (2015) Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment. *Origins Life Evol. Biosphere* **45**(1–2), 93–103.
- Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mousis O. (2015) The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*. **15**(5), 381–399.
- McCullom T.M. (2013) Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 467–494.
- Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. (2001) Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400 °C. *Origins Life Evol. Biosphere* **31**, 103–118.
- Shock E., Canovas P. (2010) The potential for abiotic organic synthesis and biosynthesis at seafloor hydrothermal systems. *Geofluids*. **10**, 161–192.
- Simoneit B.R.T. (2004) Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Adv. Space Res.* **33**(1), 88–94.
- Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. (2009) Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Appl. Geochem.* **24**, 303–309.

COMPOSITION AND DISTRIBUTION OF SATURATED HYDROCARBONS IN THE THERMAL WATERS AND VAPOR–WATER MIXTURE OF THE MUTNOVSKII GEOTHERMAL FIELD AND UZON CALDERA, KAMCHATKA

V.A. Poturay*, V.N. Kompanichenko**

Institute for Complex Analysis of Regional Problems FEB RAS

*e-mail: poturay85@yandex.ru; **kompanv@yandex.ru

The paper presents data on the composition and molecular-mass distribution of saturated hydrocarbons in sterile vapor–water mixture from wells and in high-temperature springs in the Mutnovskii hydrothermal area and Uzon caldera. The condensate of the vapor–water mixture and thermal waters from the Mutnovskii area contain low-molecule n-alkanes, which were generated by thermogenic processes. The boiling mud pot of the Donnoe fumarole field typically contains hydrocarbons whose origin is likely related to thermocatalytic transformations of the biomass of thermophilic microorganisms. A separate type of the molecular-mass distribution is typical of the geyser in the caldera of Uzon volcano: this material contains n-alkanes, which were generated by two processes: chemical re-synthesis of floral organic remnants and biogenic synthesis with the probable involvement of bacteria and algae.

Keywords: hydrocarbons, genesis, vapor–water mixture, thermal waters

(For citation: Poturay V.A., Kompanichenko V.N. Composition and Distribution of Saturated Hydrocarbons in the Thermal Water and Vapor–Water Mixture of the Mutnovsky Geothermal Field and Uzon Caldera (Kamchatka). *Geokhimiya*. 2019;64(1):79–88. doi: 10.31857/S0016-752564179-88)