

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМОЛИЗА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА ПО ФРАКЦИЯМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА. ПРИРОДА НЕФТЕПРОЯВЛЕНИЙ В КАЛЬДЕРЕ ВУЛКАНА УЗОН НА КАМЧАТКЕ

© 2019 г. В. С. Севастьянов^{а,*}, Г. А. Карпов^{б,**}, А. Ю. Бычков^{в,***},
О. В. Кузнецова^а, В. С. Федулов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19

^бИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

Россия, 683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9

^вМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

e-mail: *vsev@geokhi.ru; **karpovga@ksenet.ru;

***andrewbychkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.02.2018 г.

После доработки 06.04.2018 г.

Принята к публикации 04.09.2018 г.

Исследован процесс преобразования нефтепроявлений из кальдеры вулкана Узон под влиянием гидротермолиза при температуре 350°C в среде аргона и кислорода. Показано, что углеродные и водородные изотопно-фракционные характеристики (ИФХ) отражают процессы, происходящие в органическом веществе при гидротермолизе в окислительной и нейтральной среде. Выявлено сходство по форме между углеродными ИФХ Узонских нефтепроявлений, нефти Богачевского месторождения и биоты гидротермальных источников. Водородные ИФХ имеют более сложный вид, по-видимому, связанный с обменными процессами, происходящими в гидротермальной воде. На основании проведенных исследований было сделано предположение, что нефтепроявления из недр кальдеры Узон, с одной стороны, могут служить источником для образования Богачевской нефти, а с другой стороны, существует вероятность, что циркулирующая гидротермальная вода в кальдере вулкана Узон выносит на поверхность органическое вещество Богачевской свиты.

Ключевые слова: нефть, нефтепроявления, гидротермолиз, изотопный состав углерода, изотопный состав водорода, изотопно-фракционные характеристики

DOI: 10.31857/S0016-7525643227-236

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение нефтепроявлений, пространственно тяготеющих к районам действия современных вулканогенных гидротермальных систем (Бескровный и др., 1971), стимулировало постановку исследований по «гидротермальной нефти» (Варфоломеев и др., 2011; Конторович и др., 2011; Добрецов и др., 2015). Настоящая работа является продолжением ранее опубликованного исследования (Galimov et al., 2015) о генетической связи между нефтепроявлениями и биотой из гидротермального источника в кальдере вулкана Узон и нефтью Богачевского месторождения, расположенного в 70 км от вулкана. Известны многочисленные выделения углеводородов в этом гидротермальном поле.

Впервые они были описаны в работах Бескровного Н.С. (Бескровный и др., 1970; Бескровный и др., 1971).

Ранее было показано влияние катагенеза и термального метаморфизма на изотопный состав углерода нефтей и их фракций (Галимов, 1973; Chung et al., 1981; Evans, Felbeck, 1983; Lewan, 1983). Важная роль воды при гидротермолизе органического вещества (ОВ) горных пород показана в работах (Lewan, 1992; Lewan, 1997; Ugana et al., 2012). Резкое изменение изотопно-фракционной характеристики зафиксировано при локальном воздействии магматического тепла на ОВ осадков Калифорнийского залива (Галимов, Кодина, 1982). При гидротермальном воздействии на породу содержащееся в ней ОВ

преобразуется, и его изотопный и химический составы изменяются в соответствии с характером протекающих процессов. Проведенные исследования, моделирующие воздействия термического (300–400°C) и окислительного фактора на изотопный состав углерода фракций ОВ, дали характерные типы изотопно-фракционных кривых, отражающих степень термического и окислительного преобразования ОВ (Фрид, Банникова, 1990).

В работе (Гордадзе, 2002) показано, что оптимальной температурой термолиза, при которой сохраняются черты строения исходной биомассы, является ~330°C. Добавление воды в породе сказывается на выходе термолизата, причем концентрационное распределение биомаркеров изменяется несущественно, а выход термолизата увеличивается до 15%. Мягкий термолиз керогена сопровождается увеличением T_{\max} (температура максимального выхода УВ при пиролизе керогена по методу Rock–Eval), что соответствует общему увеличению зрелости ОВ пород. Тот факт, что легкая нефть Богачевского месторождения по групповому составу аренов схожа с дистилляционной частью узонского нефтепроявления (фракция 200–350°C), подтверждает, что разнообразные вторичные процессы значительно изменяют свойства «первичных» нефтей, но при этом сохраняется ряд основных особенностей, свойственных данному генетическому типу нефти (Темянко и др., 1990). Также были проведены исследования, которые показали, что наибольшее количество углеводородов в гидротермальных экспериментах генерируется при температурах 320–340°C в течение трех суток. В процессе этого лабораторного гидротермального эксперимента исследованное ОВ претерпело преобразование, адекватное природному катагенезу в интервале: главная зона нефтеобразования (ГЗН) – начало главной зоны газообразования (ГЗГ) (Melenevskii, 2012).

Целью настоящей работы является продолжение исследования генетической связи между биотой и нефтепроявлениями в кальдере вулкана Узон, а также выявление генетической связи между нефтепроявлениями и нефтью Богачевского месторождения, расположенного вблизи вулкана.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ НЕФТЕПРОЯВЛЕНИЙ

Нефтепроявление кальдеры вулкана Узон и Богачевское нефтегазовое проявление распо-

ложены на Восточной Камчатке на расстоянии 70 км, но их геологические позиции сильно различаются (Государственная..., 2006).

Богачевское и несколько других нефтегазовых проявлений расположены в Тюшевском прогибе, в долине р. Богачевка. Описаны естественные выходы нефти и газа, в скважинах отмечались пленки и примазки нефти, вкрапленность битума в песчаниках, алевролитах, аргиллитах тундровской и чажминской свит. Из складки в породах богачевской свиты были получены притоки нефти. Данные толщи отвечают этапу приращения к Палеокамчатке чужеродных блоков (террейнов) Восточных полуостровов, когда между тектоническими блоками в олигоцене – раннем миоцене возникали мелководные распресненные лагуны, обеспечивающие высокую биологическую продуктивность и накопление ОВ. Процесс завершился образованием надвига Гречишкина протяженностью около 250 км (Бахтеев и др., 1997), в результате породы были интенсивно дислоцированы, смяты в крутопоставленные складки северо-восточного простирания, разбиты разрывами на блоки. Тектонические нарушения способствовали циркуляции термальных вод, – их проявления, в том числе, были выявлены при разведке нефти и газа (Государственная..., 2006).

Термальные источники кальдеры вулкана Узон связаны с магматическим очагом крупной вулcano-тектонической структуры, сложной толщей вулканогенных пород возрастом от среднего неоплейстоцена до голоцена. Породы фундамента полностью перекрыты вулканогенными породами и предполагают, что они находятся на глубине 3–4 км. Первые исследователи предполагали, что нефть кальдеры Узон может выноситься из пород богачевской свиты (Бескровный, Лобков, 1974), но новые данные показывают, что исходное ОВ было ближе к бактериальным матам современных термальных полей и могло накопиться в озере, заполнявшем кальдеру (Варфоломеев и др., 2011; Конторович и др., 2011; Марютина и др., 2013)..

Первичный гидротермальный раствор формируется в толще озерных кальдерных отложений на глубине 200–300 м при температуре ~250°C. Питание этого бассейна осуществляется с помощью инфильтрации атмосферных осадков. Формирование состава термальных вод происходит в водоносном горизонте за счет смешения инфильтрационных вод с магматогенным флюидом и реакцией в системе «вода-порода» (Бычков, 2009).

Нефтепроявления характерны для большинства термальных полей кальдеры Узон, наиболее известным является «Нефтяная площадка» III участка Восточного термального поля. Нефть пропитывает аллювиальные песчано-гравийные отложения и образует пленку на поверхности воды, заполняющей закопушки. Цвет и вязкость наблюдаемых нефтидов изменчивы и зависят, очевидно, от протекающих на поверхности нефтяных пленок процессов окисления и дифференциации, т.е. отделения и утраты низкокипящих и плотных конденсированных фаз (Galimov et al., 2015).

Нами были отобраны три образца чистой нефти (У-1, У-2, У-3) с поверхности воды, заполнявшей свежее закопушки. Образец У-1 был отобран в 2012 году, а образцы У-2 и У-3 были отобраны в 2009 году. На рис. 1 показана нефтяная пленка У-2 на поверхности термального раствора в закопушке. Температура воды составляла 42.2°C, рН 3.22, Eh -289 мВ, концентрация сульфидной серы 23.4 мг/л. Для сравнения мы опирались на результаты исследования образцов конденсатной нефти из Богачевского месторождения (отобранные А.А. Горбачем), опубликованные в журнале Геохимия (Galimov et al., 2015), а также результаты исследования биоты в той же статье.

Нефти являются сложными гетерогенными коллоидно-дисперсными системами, которые

помимо углерода и водорода, содержат также более 60 различных микроэлементов и металлов, прежде всего N, S, O, Ni и V (Симонян, 2015). Нами было измерено содержание Ni и V в нефтепроявлении в кальдере Узон, которое составляет 0.67 и 0.29 г/т, соответственно. Поэтому эти образцы можно отнести к т.н. «никелевым» нефтям ($V/Ni=0.43$). Аналогичные отношения V/Ni имеют Анадырско-Наваринский ($V/Ni=0.67$), Пенжинский ($V/Ni=0.23$) и Тимано-Печорский ($V/Ni=0.48$) нефтегазоносные бассейны (Яценко, 2012).

Содержание элементов в гидротермальной воде, на поверхности которой находилась нефтяная пленка У-1 и У-2, представлено в табл. 1. Из таблицы видно, что в гидротермальной воде концентрация многих элементов (Al, Si, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ti, V, Zn, Zr и P) значительно превышает диапазон концентраций, измеренных в кальдере Узон в работе (Добрецов и др., 2015). Накопление элементов-гидролизатов в термальной воде контролируется кислотностью, связанной с накоплением серной кислоты в сухие периоды. Концентрации элементов в термальных водах незначительно отличаются от содержания в нефтепроявлениях из кальдеры Узон. Возможно, некоторые из этих элементов благоприятствуют процессу катагенетического преобразования ОВ в гидротермальной системе.

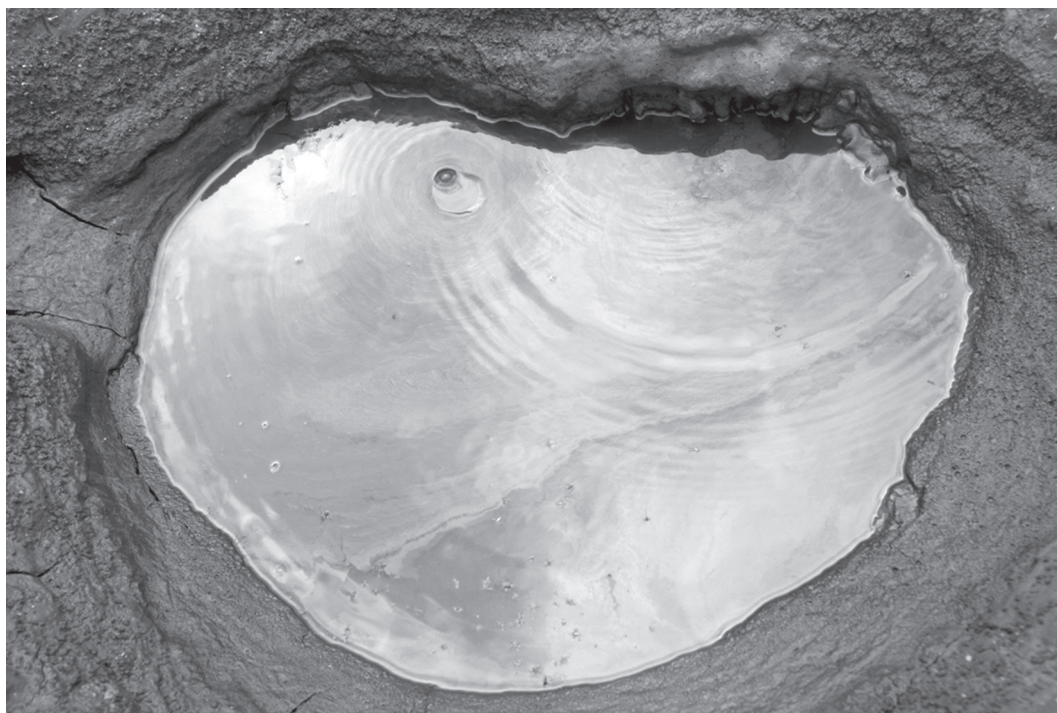


Рис. 1. Нефтяная пленка на поверхности термального раствора (диаметр лунки ~50 см).

Образование нефти, связанной с современными термами, происходит при гидротермолизе ОВ, попавшего в область повышенных температур. Для нефтепроявлений кальдеры Узон вероятным исходным веществом могут служить озерные отложения, заполнившие вулcano-тектоническую депрессию. В истории развития кальдеры выделялось несколько пачек озерных отложений, характеризовавшихся разным режимом водной среды и влиянием вулканического материала. В отложениях IV озера, измененных гидротермальными растворами, в разрезе скважин фиксируются горизонты, обогащенные ОВ (Карпов, 1988). Гидротермолиз этого вещества при температуре 150–200°C на относительно небольшой глубине привел к образованию молодой нефти на Узоне. Основные нефтепроявления локализованы на тех участках, где большой тепловой поток взаимодействует с холодными поверхностными водами. В этих местах нефть конденсируется и накапливается в толще гравийно-глинистых отложений. Возраст нефти кальдеры Узон не превосходит времени существования гидротермальной системы, оцененной в 10 000 лет (Карпов, 1988).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной задачи был использован метод гидротермального преобразования нефтепроявлений, моделирующего процессы, происходящие с ОВ в природных условиях. Основываясь на литературных данных (Melenevskii, 2012; Lewan, 1983; Schimmelmann et al., 2001), по преобразованию ОВ в гидротермальных условиях был выбран температурный диапазон 300–350°C, длительность экспериментов составляла 72 часа. В платиновую пробирку, диаметром 7.5 мм и длиной 13 см, наливали деионизированную воду (Milli-Q, Millipore SAS, Франция) и добавляли образцы (0.5–0.7 мл), чтобы соотношение «вода:образец» составляло 1:1 (по объему). Свободное пространство пробирки заполняли или газом аргоном (инертная среда), или газообразным кислородом (окислительная среда), чтобы воспроизвести катагенетические преобразования ОВ в различных условиях. Свободный конец пробирки заваривали и помещали в автоклав с необходимым количеством воды. Давление соответствовало давлению насыщенного пара воды и составляло 165 бар. С помощью термостабилизатора осуществлялся контроль температуры в автоклаве с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. После проведения эксперимента, пробирку вскрывали, образцы отделяли от воды и высушивали.

Таблица 1. Состав термальной воды, отобранной в местах нефтепроявлений

Элемент	Единицы измерения	Год отбора воды, нефтепроявление		(Добрецов, 2015)
		2012, У-1	2009, У-2	
Al	мг/л	74.80	438.5	0.029
Ca	«	72.40	44.00	70.00 Ca ²⁺
Fe	«	166.0	300.4	0.150
K	«	15.20	26.00	136.0 K ⁺
Mg	«	16.50	40.30	3.700 Mg ²⁺
Na	«	151.0	210.6	1120 Na ⁺
S	«	660.0	896.0	139.0 SO ₄ ²⁻
Si	«	106.0	33.50	260.0
Ag	мкг/л	0.060	н.о.	0.007
As	«	31 243	< ПО	7300
B	«	10 698	5200	120 000
Ba	«	31.40	< ПО	24.00
Be	«	0.710	н.о.	0.057
Bi	«	0.070	< ПО	0.005
Cd	«	2.470	0.057	0.036
Ce	«	30.60	16.98	н.о.
Co	«	46.90	16.65	0.150
Cr	«	49.70	31.63	0.700
Cs	«	9.550	66.48	650.0
Cu	«	514.0	1.685	1.100
Dy	«	10.20	21.02	н.о.
Er	«	6.120	14.42	н.о.
Eu	«	1.670	4.072	н.о.
Ga	«	21.10	4.100	0.460
Gd	«	8.300	13.20	н.о.
Ge	«	1.920	н.о.	37.00
Hf	«	0.150	0.300	0.006
Hg	«	6.200	1.700	0.120
Ho	«	2.070	4.600	н.о.
La	«	10.40	4.200	н.о.

Табл. 1. Продолжение

Элемент	Единицы измерения	Год отбора воды, нефтепроявление		(Добрецов, 2015)
		2012, У-1	2009, У-2	
Li	«	679.0	821.0	12000
Lu	«	0.810	2.400	н.о.
Mn	«	2038	3820	970.0
Mo	«	3.680	0.200	21.00
Nb	«	0.060	0.100	0.004
Nd	«	26.60	22.90	н.о.
Ni	«	13.80	6.700	< 0.027
P	«	1213	664.4	17.00
Pb	«	70.70	< ПО	0.050
Pr	«	4.870	3.600	н.о.
Rb	«	36.50	112.3	840.0
Sb	«	3.560	0.040	460.0
Sc	«	68.90	77.01	н.о.
Se	«	3.830	н.о.	< 0.160
Sm	«	8.020	9.580	н.о.
Sn	«	0.110	н.о.	0.023
Sr	«	271.0	315.5	250.0
Ta	«	0.030	0.500	0.002
Tb	«	1.600	2.900	н.о.
Te	«	0.120	н.о.	0.110
Th	«	1.530	1.200	0.004
Ti	«	311.0	373.4	3.450
Tl	«	0.230	н.о.	0.006
Tm	«	0.820	2.230	н.о.
U	«	1.470	1.350	0.003
V	«	566.0	881.9	0.740
W	«	0.080	0.040	5.600
Y	«	62.10	114.9	0.017
Yb	«	5.320	15.35	н.о.
Zn	«	1259	219.8	23.00
Zr	«	3.890	6.360	0.018

Примечания. н.о. — не определено, ПО — предел обнаружения.

Затем образцы нефтепроявлений подвергались фракционированию по методике, разработанной в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ РАН (Галимов, Фрик, 1985). В колбу с образцом добавляли н-пентан в 50-кратном избытке для отделения асфальтенов. После деасфальтенизации и упаривания пентанового раствора проводили последовательное элюирование фракций нефтепроявлений возрастающей полярности методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСКГ с размером зерен 0.2–0.5 мм. Воспроизводимость результатов опытов, включавший полный цикл подготовки образцов, находилась в пределах $\pm 0.3 \div 0.6\%$.

В ходе элюирования выделяли неполярную гексановую фракцию (Г), три фракции возрастающей полярности — гексан-бензольную (ГБ), бензольную (Б) и бензол-метанольную (БМ), а также асфальтены (А). Отгонку растворителей полученных фракций проводили на роторном испарителе. Концентрированные фракции доводили до постоянного веса на воздухе. Гексановая фракция рассматривается как фракция алифатических углеводородов. Более полярные растворители и их смеси вымывали смолы нефтей возрастающей полярности и, следовательно, наиболее обогащенные гетероатомами (Кодина, 1994).

Количество и изотопный состав углеводородных газов, образующихся при гидротермоллизе нефти, не изучались. Однако был проведен единичный эксперимент, в котором биоту подвергали гидротермоллизу в платиновой пробирке (Galimov et al., 2015). Затем пробирку вскрывали и с помощью шприца отбирали газовую пробу. Изотопный состав углерода выделенных газов измеряли методом GC/C/IRMS (масс-спектрометрия стабильных изотопов в сочетании с газовой хроматографией и окислительным реактором): газовый хроматограф HP 6890 (Agilent, США) с капиллярной колонкой Porag-Plot Q (Varian, 30м × 0.32 мкм × 0.5 мкм), масс-спектрометр Delta XP (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия).

Измерение изотопного состава водорода и углерода проводили на масс-спектрометре Delta XP, соединенном с элементным анализатором и пиролизатором TC/EA (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). Результаты измерений представлены в терминах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^2\text{H}$ и выражены в ‰ относительно стандартов VPDB и VSMOW соответственно. Точность масс-спектрометрического измерения изотопного

Таблица 2. Содержание фракций и изотопный состав углерода исходных веществ и продуктов гидротермолиза (ГТ)

Образец	Эксп. усл-я (газ. среда/ темп-ра/время)	Фракции									
		Г		ГБ		Б		БМ		А	
		$\delta^{13}\text{C}$, ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	мас. %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	мас. %
Биота, исходная	-	-21.29	24.4	-21.67	5.2	-22.26	6.7	-17.25	40.5	-18.52	23.3
Биота после ГТ	воздух/300°C/24 ч	-23.68	8.8	-22.02	3.1	-27.38	11.9	-20.34	33.5	-21.28	42.7
Богачевская нефть, исходная	-	-24.65	89.4	-24.67	6.0	-29.21	0.6	-25.40	3.7	-25.83	0.3
У-1, исходный	-	-31.69	82.6	-30.56	6.6	-29.61	1.4	-29.13	7.3	-30.12	2.1
У-1 после ГТ	Ar/350°C/72 ч	-30.53	89.9	-29.38	5.5	-31.13	1.5	-28.76	3.3	-28.64	0.8
У-1 после ГТ	O ₂ /350°C/72 ч	-31.64	83.9	-29.11	3.3	-28.78	2.3	-29.67	8.4	-28.86	2.1
У-2, исходный	-	-31.25	90.7	-29.14	2.4	-28.57	0.9	-30.51	5.8	-28.25	0.1
У-2 после ГТ	Ar/350°C/72 ч	-30.66	91.2	-29.30	4.6	-28.00	1.3	-28.90	2.6	-28.90	0.1
У-3, исходный	-	-31.30	91.2	-29.65	3.8	-29.93	1.3	-30.04	3.5	-	0.1
У-3 после ГТ	Ar/350°C/72 ч	-31.1	89.2	-28.20	4.4	-29.20	1.3	-28.70	3.8	-28.70	1.3

состава водорода составляла $\pm 2\%$, а изотопного состава углерода $\pm 0.2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе гидротермального эксперимента происходит химическое преобразование ОБ и изменение содержания различных фракций в образцах, что показано в табл. 2. Как видно из таблицы, при гидротермолизе в среде Ar, в основном, происходит уменьшение доли БМ фракций. При гидротермолизе в среде кислорода наблюдается уменьшение доли ГБ фракций и увеличение Б и БМ фракций. Анализ газовой фазы в платиновой пробирке после завершения гидротермолиза биоты в воздушной среде показал, что, в основном, в ней содержатся CO₂ и CH₄, продукты крекинга гетерогенных связей. При этом доля Г фракции биоты сильно уменьшается, а при гидротермолизе нефтепроявлений может даже возрасти (табл. 2).

Углеродные изотопно-фракционные характеристики (ИФХ) образца У-1, биоты и Богачевской нефти представлены на рис. 2. Кривые

для биоты и Богачевской нефти были взяты из работы (Galimov et al., 2015). Было обнаружено, что биота из гидротермального источника, подвергнутая гидротермолизу при 350°C в течение

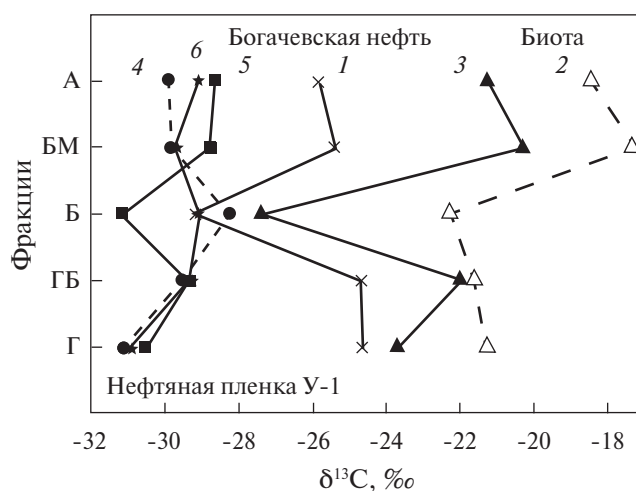


Рис. 2. Изотопно-фракционные кривые биоты, Богачевской нефти и нефтепроявления У-1: исходные образцы – кривые 1, 2, 4; продукты гидротермолиза – кривые 3 (биота, воздух/300°C/24 ч), 5 (У-1, среда Ar/350°C/72 ч), 6 (У-1, среда O₂/350°C/72 ч).

24 ч, имеет ИФХ, подобную Богачевской нефти. Такое сходство согласуется с представлениями об образовании Богачевского нефтепроявления за счет нагрева захороненного ОВ (Galimov et al., 2015). Исходный образец У-1 имеет характерную серповидную форму ИФХ, что говорит об образовании из сапропеля. После гидротермолиза образца У-1 при температуре 350°C в течение 72 ч в платиновой пробирке в среде аргона произошло увеличение $\delta^{13}\text{C}$ для высокополярных фракций: БМ и асфальтеновой. Это обусловлено крекингом соединений этих фракций и отщеплением низкомолекулярных соединений, теряются концевые группировки, гетероатомные структуры. Соединения могут переходить из более полярных фракций в менее полярные (Evans, Felbeck, 1983). Величина $\delta^{13}\text{C}$ для Б фракции уменьшилась. Мы заметили, что ИФХ, полученная для образца У-1, стала похожа по форме на ИФХ Богачевской нефти. ИФХ с обогащенными легким изотопом углерода Б фракций характерны, например, для битумоидов, сильно преобразованных глинистых отложений нижней юры Уренгойского месторождения, а также для нефтей конденсатного типа (Фрид, Банникова, 1990). Подобный эффект может быть вызван конденсацией ароматических структур, образованных из менее полярных соединений и обогащенных легким изотопом углерода, или отщеплением ароматических соединений из более полярных фракций и их конденсацией. Так как ароматические структуры входят в состав Б фракции, то Б фракция будет обогащаться легким изотопом углерода, а другие нефтяные фракции, наоборот, будут обогащаться тяжелым изотопом углерода. Также мы обратили внимание на то, что в случае использования кислорода вместо аргона ИФХ образца У-1 приобрела серповидную форму, что говорит о различии химических процессов, происходящих при гидротермолизе в разных газовых средах.

Кривые, отражающие ИФХ нефтепроявлений У-2, У-3, отличаются друг от друга (рис. 3). При анализе ИФХ исходного образца У-2 был сделан вывод о том, что он подвергался термическому воздействию и окислению неполярных фракций, что привело к обогащению БМ фракции изотопом ^{12}C (Фрид, Банникова, 1990). Произошло увеличение величины $\delta^{13}\text{C}$ для Б и А фракций (термическое воздействие). В итоге мы обнаружили следующие явления: после гидротермолиза в среде Аг при 350°C в течение 72 ч ИФХ образца У-3 стала напоминать ИФХ образца У-1, полученной в тех же условиях, а ИФХ образца У-2 стала подобна кривой образца У-1,

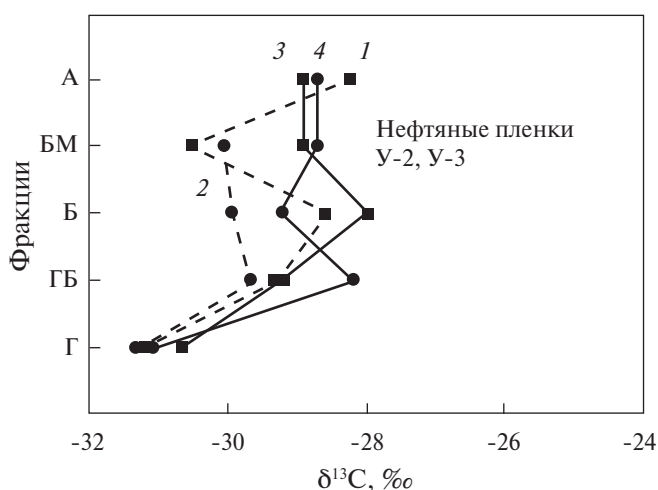


Рис. 3. Изотопно-фракционные кривые нефтепроявлений У-2, У-3: исходные образцы – кривые 1 (У-2), 2 (У-3); продукты гидротермолиза – кривые 3 (У-2, среда Аг /350°C/72 ч), 4 (У-3, среда Аг/350°C/72 ч).

полученной при гидротермолизе в среде кислорода. Наибольшие изменения величины $\delta^{13}\text{C}$ при гидротермолизе произошли для БМ фракции.

Таким образом, ИФХ исходных образцов нефтепроявлений Узона отличаются от ИФХ Богачевской нефти и продуктов гидротермолиза биоты. Возможно, образование нефти в гидротермальной системе происходит при других температурах. Альтернативное объяснение заключается в особенностях переноса углеводородов в термальных водах из зоны нефтегенерации к поверхности. В зависимости от летучести и растворимости компонентов их пропорция может меняться. Но эти вопросы требуют дополнительных исследований.

Интересные результаты были получены нами впервые при построении водородной ИФХ нефтепроявления У-1 и Богачевской нефти (рис. 4). Изотопный состав водорода Богачевской нефти равен -104.6‰, что сильно отличается от нефтей кальдеры Узон, где изотопный состав водорода нефтепроявления У-1 $\delta^2\text{H} = -221.7‰$ соответствует величине $\delta^2\text{H}$ биоты. Различие можно объяснить разной обстановкой накопления ОВ. Для богачевской свиты характерны лагунные морские условия, в результате $\delta^2\text{H}$ живого вещества отражает фракционирование с морской водой со сдвигом приблизительно на 100‰. Для ОВ кальдеры Узон наблюдается сдвиг на сопоставимую величину относительно состава

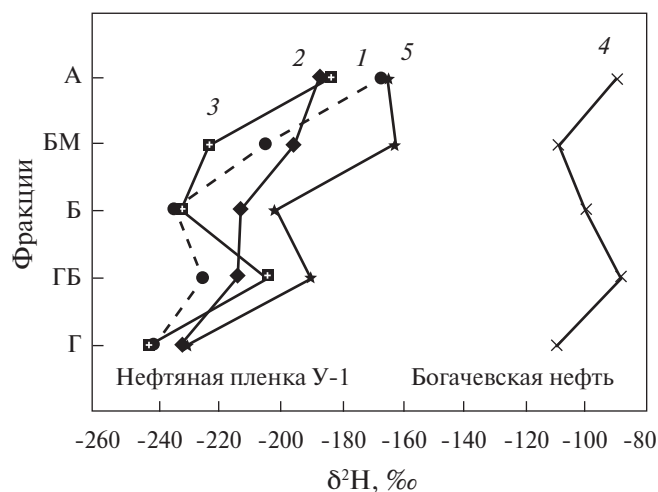


Рис. 4. Изотопно-фракционные кривые нефтепроявления У-1 и Богачевской нефти: исходные образцы – кривые 1, 4; продукты гидротермолиза – кривые 2 (У-1, воздух/300°C/24 ч), 3 (У-1, среда Ar/350°C/72 ч), 5 (У-1, среда O₂/350°C/72 ч).

метеорной воды ($\delta^2\text{H} = -118\text{‰}$), преобладающей в системе (Бычков, 2009).

После гидротермолиза в среде Ar при 350°C в течение 72 ч ИФХ образца У-1 изменилась незначительно. Наиболее сильно увеличилось значение $\delta^2\text{H}$ для ГБ фракции, можно предположить изотопный обмен с водой компонентов этой фракции. Как было показано в работе (Schimmelmann et al., 2001), при гидротермолизе ОВ происходит заметный изотопный обмен между водородом воды и углеводородов в аналогичных условиях. Однако, для Г и Б фракций изотопный состав не изменился, а для БМ и А фракций наблюдалось уменьшение значения $\delta^2\text{H}$. Разнонаправленное перераспределение изотопов водорода было установлено при нагреве смеси углеводородов в закрытой системе без доступа воздуха и воды (Wang et al., 2017). Поэтому можно предположить, что в системе без кислорода преобладают процессы перераспределения изотопов водорода между компонентами нефти.

После гидротермолиза в кислородной среде ИФХ образца У-1 сместилась примерно на +20‰. Увеличение температуры приводит к увеличению эффекта при той же продолжительности опыта. Наибольшее смещение величины $\delta^2\text{H}$ наблюдалось для БМ фракции, для А фракции значение $\delta^2\text{H}$ оказалось ниже, чем для исходной при 300°C, а при 350°C – равным исходной. Вероятно, в присутствии кислорода окисление компонентов углеводородов интенсифицирует

изотопный обмен с водородом воды, аналогично процессам, происходящим при гидропиролизе ОВ (Schimmelmann et al., 2001).

Результаты гидротермолиза нефти Узонского проявления при 350°C в нейтральной среде показали ИФХ, сходную с нефтью Богачевского месторождения, но смещенную в область более низких значений $\delta^2\text{H}$ из-за разных источников исходного ОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования наглядно показали, что гидротермолиз нефтепроявлений из кальдеры вулкана Узон при температуре 350°C в течение 72 ч приводит к изменению ИФХ. Вид ИФХ для образцов У-1 и У-3, полученных в условиях гидротермолиза при использовании аргона в качестве инертной среды, оказался подобен виду ИФХ нефти Богачевского месторождения Восточной Камчатки, а также виду ИФХ биоты, отобранной с поверхности воды Центрального гидротермального поля кальдеры вулкана Узон. Сходство ИФХ свидетельствует об общности процессов преобразования ОВ. По виду ИФХ можно идентифицировать воздействие высокотемпературных окислительных процессов на ОВ (исходная ИФХ образца У-2). В этом случае вид ИФХ такого образца (образец У-2) после гидротермолиза при использовании аргона в качестве нейтральной газовой среды отличается от вида ИФХ образцов (образец У-1 или У-3), прошедших такой же гидротермолиз, но не подвергшихся экстремальному воздействию. Интенсивное преобразование образца У-2 искажает генетическую информацию об этом образце. В случае гидротермолиза нефтепроявлений при использовании кислородной газовой среды вид ИФХ отличается от вида ИФХ, полученной при гидротермолизе в инертной газовой среде, что говорит о различии химических процессов, происходящих при данных условиях.

Нефть Богачевского месторождения могла образоваться при гидротермальном воздействии на захороненное ОВ морского происхождения. Исходные ИФХ нефтепроявлений из кальдеры Узона отличаются от нефти Богачевского месторождения и биоты после гидротермолиза. Образование нефти в гидротермальной системе Узон, вероятно, происходило при других термодинамических параметрах или ее состав определялся особенностями переноса углеводородов в жидкой и газовой фазах термопроявлений. После гидротермолиза проявлений узонской нефти

ИФХ приобретает вид, близкий к ИФХ нефти Богачевского месторождения.

Изотопный состав водорода нефти Узона и Богачевского нефтепроявления различаются более, чем на 100%. Это различие может быть объяснено различной природой ОВ, образованного в морской и пресноводной среде. При гидротермолизе узонской нефти результаты различаются в зависимости от присутствия кислорода. В атмосфере аргона изотопный состав водорода разных фракций меняется разнонаправлено, а ИФХ становится ближе к ИФХ нефти Богачевского нефтепроявления. В окислительной газовой среде наблюдается сдвиг водородной ИФХ в сторону больших значений $\delta^2\text{H}$, увеличивающийся при повышении температуры эксперимента, что объясняется изотопным обменом с водородом воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бескровный Н.С., Лебедев Б.А., Главатских С.Ф. (1970) Металлы и нефть в гидротермальных растворах кальдеры Узон. *Современные минералообразующие растворы*. Петропавловск-Камчатский, 21–22.
- Бескровный Н.С., Лобков В.А. (1974) Изотопный состав углерода гидротермальных газов Камчатки. *ДАН СССР* **217** (3), 689–692.
- Бескровный Н.С., Набоко С.И., Главатских С.Ф., Ермакова В.И., Лебедев Б.А., Талиев С.Д. (1971) О нефтеносности гидротермальных систем, связанных с вулканизмом. *Геология и геофизика* **12** (2), 3–13.
- Бахтеев М. К., Морозов О. А., Тихомирова С. Р. (1997) Строение безофиолитового коллизийного шва Восточной Камчатки — зоны надвига Гречишкина. *Геотектоника* (3), 74–85.
- Бычков А.Ю. (2009) Геохимическая модель строения кальдеры Узон и гидротермальная деятельность. М.: ГЕОС, 124 с.
- 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.
- Васильев В.Г. (1961) Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Камчатки. М.: Гостоптехиздат, 338 с.
- Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 384 с.
- Галимов Э.М. (1981) Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 287 с.
- Галимов Э.М. (1986) Изотопный метод выявления нефтематеринских отложений на примере месторождения ряда регионов СССР. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* **4**, 3–12.
- Галимов Э.М., Кодина Л.А. (1982) Исследование органического вещества и газов в донных толщах дна Мирового океана. М.: Наука, 228 с.
- Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985) Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия* (10), 1474–1484.
- Гордадзе Г.Н. (2002) Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 336 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1,000,000 (третье поколение). Серия Корякско-Камчатская. Лист N57 — Петропавловск-Камчатский. Объяснительная записка. СПб.: Изд-во СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2006, 376 с.
- Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Брянская А.В., Морозова В.В., Тикунова Н.В., Пельтек С.Е., Карпов Г.А., Таран О.П., Огородникова О.Л., Кириченко И.С., Розанов А.С., Бабкин И.В., Шуваева О.В., Чебыкин Е.П. (2015) Геологические, гидрогеохимические и микробиологические особенности нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка). *Геология и геофизика* **56** (1–2), 56–88.
- Карпов Г.А. (1988) Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруднение. М.: Наука, 183 с.
- Кодина Л.А. (1994) О распределении изотопов углерода между фракциями битумоида в современных морских осадках. *Геохимия* **3**, 433–440.
- Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2011) Кальдера вулкана Узон — уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза. *Геология и геофизика* **52** (8), 986–990.
- Марютина Т.А., Карпов Г.А., Варфоломеев С.Д. (2013) Базовые углеводородные компоненты и химический состав среды накопления самой молодой нефти на Земле. *ДАН. Сер. Химия* **449** (1), 38–41.
- Симонян Г.С. (2015) Эндогенное образование ванадиевых руд и нафтидов. *Международный журнал прикладных и фундаментальных наук* (5), 273–273.
- Темянюк М.Б., Кудрявцева Е.И., Соловьева И.Л., Клинухов В.П., Бескровный Н.С. (1990) Состав ароматических углеводородов в нефтях Восточной Камчатки. *Геохимия* **6**, 790–796.
- Фрид А.М., Банникова Л.А. (1990) Влияние термического и окислительного воздействия на изотопный состав углерода фракций органического вещества (по экспериментальным данным). *Геохимия* (6), 771–782.
- Ященко И.Г. (2012) Тяжелые ванадиевые нефти. *Известия Томского политехнического университета* **321**(1), 105–111.
- Chung H.M., Brand S.W., Grizzel P.L. (1981) Carbon isotope geochemistry of Paleozoic oils from Big Horn Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45** (10), 1803–1815.
- Evans R.J., Felbeck Jr. (1983) High temperature simulation of petroleum formation — I. The pyrolysis of Green River Shale. *Organic Geochem.* **4** (3–4), 135–144.

- 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.
- Lewan M.D. (1983) Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale. *Geochim.Cosmochim.Acta* **47** (8), 1471–1479.
- Lewan M.D. (1992) Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis. *Preprints. ACS Div. Fuel Chem.* **37** (4), 1643–1649.
- Lewan M.D. (1997) Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochim.Cosmochim.Acta* **61** (17), 3691–3723.
- Melenevskii V.N. (2012) Modeling of Catagenetic Transformation of Organic Matter from a Riphean Mudstone in Hydrous Pyrolysis Experiments: Biomarker Data. *Geochem. Int.* **50** (5), 425–436.
- Schimmelmann A., Boudou J.-P., Lewan M.D., Wintsch R.P. (2001) Experimental controls on D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of kerogen, bitumen and oil during hydrous pyrolysis. *Org. Geochem.* **32** (8), 1009–1018
- Ugana C.N., Shape C.E., Meredith W., Carr A.D., Scotchman I.C., Davis R.C. (2012) Retardation of hydrocarbon generation and maturation by water pressure in geologic basins: an experimental investigation. *New horizons in research and applications: AAPG Hedberg Series* **4**, 19–37.
- Wang, C., Eley, Y., Oakes, A., Hren, M. (2017) Hydrogen isotope and molecular alteration of n-alkanes during heating in open and closed systems. *Org. Geochem.* **112**, 47–58.

INFLUENCE OF HYDROUS PYROLYSIS ON DISTRIBUTION OF CARBON AND HYDROGEN ISOTOPES BY ORGANIC MATTER FRACTIONS. THE NATURE OF OIL GENERATION IN THE CALDERA OF UZON VOLCANO IN KAMCHATKA

V. S. Sevastyanov^{a,*}, G. A. Karpov^{b,**}, A. Yu. Bychkov^{c,***},
O. V. Kuznetsova^{a,****}, V. S. Fedulov^{a,*****}

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences
Russia, 119991 Moscow, 19 Kosygina

^bInstitute of Volcanology and Seismology FEB RAS
Russia, 683006 Petropavlovsk-Kamchatsky, 9 Piip boulevard

^cLomonosov Moscow State University, Faculty of Geology
Russia, 119991 Moscow, 1 Leninskie Gory

e-mail: *vsev@geokhi.ru, **karpovga@ksenet.ru, ***andrewbychkov@rambler.ru,
****olga-kuznetsova@mail.ru, *****undead.92@bk.ru

Received: 03.02.2018

Received version received: 06.04.2018

Accepted: 04.09.2018

The process of oil seeps transformation from the Uzon volcano caldera under the influence of hydrous pyrolysis at a temperature of 350 °C in argon and oxygen was investigated. It is shown that carbon and hydrogen isotope type curves (ITC) reflect the processes occurring in organic matter during hydrous pyrolysis in oxidizing and neutral media. The similarity in forms between carbon ITC of the Uzon oil seeps, the Bogachevka oil and biota of hydrothermal sources is revealed. Hydrogen ITCs have a more complex form, apparently associated with exchange processes occurring in hydrothermal water. Based on the conducted studies, it was assumed that on the one hand oil seeps in the Uzon caldera can serve as a source for the formation of Bogachevka oil, and on the other hand, it is possible that the circulating hydrothermal water in the caldera of the Uzon volcano brings to the surface the organic matter of the Bogachevka oil formation.

Keywords: oil, oil seeps, hydrous pyrolysis, carbon isotope composition, hydrogen isotope composition, isotope type-curves

(For citation: Sevastyanov V.S., Karpov G.A., Bychkov A.Yu., Kuznetsova O.V., Fedulov V.S. Influence of Hydrous Pyrolysis on Distribution of Carbon and Hydrogen Isotopes by Organic Matter Fractions. The Nature of Oil Generation in the Caldera of Uzone Volcano in Kamchatka. *Geokhimiya*. 2019;64(3):227-236. DOI: 10.31857/S0016-7525643227-236)