

СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Н-АЛКАНОВ В АЗОТНЫХ ТЕРМАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА
РОССИИ

В.А. Потурай

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

Поступила в редакцию 1 апреля 2016 г.

Получены новые данные по молекулярно-массовому распределению нормальных алканов в азотных термальных водах Дальнего Востока России. С помощью газовой хроматомасс-спектрометрии был определен состав насыщенных углеводородов в термальных водах внутриконтинентальной части Дальнего Востока (Кульдурские, Анненские и Тумнинские термы) и п-ова Камчатки (Нижнепаратунские источники). Установлены значительные различия в распределении алканов в гидротермах, имеющих разную температуру и условия формирования. Для наиболее высокотемпературных терм (Нижнепаратунские источники) характерно резкое преобладание низкомолекулярных алканов. Основная часть углеводородов здесь образовалась, вероятно, в результате термогенных процессов. Для гидротерм внутриконтинентальной части Дальнего Востока (Кульдурские и Анненские термы) характерно преобладание высокомолекулярных алканов, образованных в результате химического ресинтеза остатков разложенного органического вещества растительного происхождения. Отдельным профилем молекулярно-массового распределения углеводородов характеризуются Тумнинские термы, в которых установлены алканы, основная часть которых образовалась при бактериальном участии.

Ключевые слова: углеводороды, генезис, термодиссоциация, термальные воды, Дальний Восток России.

ВВЕДЕНИЕ

На территории Российского Дальнего Востока (ДВ) широко распространены месторождения термальных вод с температурой от 25 до 100 °С и выше. Во внутриконтинентальной части ДВ это в основном азотные щелочные термы, которые представляют собой крупную группу минеральных вод. Отличительной особенностью таких термальных источников является азот воздушного происхождения в качестве основного компонента в газовом составе. Одним из основных и важнейших факторов формирования указанных типов вод являются молодые разрывы в сочетании со сложной сетью тектонической трещиноватости, пронизывающей массивы кристаллических пород. При этом их формирование может быть обусловлено как «магματοгенным» геотермическим режимом, характерным для вулканических областей (Камчатка, Курильские острова и др.), так и нормальным геотермическим режимом [2]. В пределах внутриконтинентальной части юга ДВ России, которая характеризуется нормальным «платформенным» типом геотер-

мального режима, известны три наиболее крупных месторождения азотных термальных вод – Кульдурские, Анненские и Тумнинские. Это типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся из глубин порядка 1–3 км. Их формирование происходит за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента. В отличие от них, в областях современного вулканизма термы формируются благодаря сравнительно близкому расположению к поверхности теплового магматического очага, в связи с чем на поверхность поступают как горячие, так и перегретые воды. Одним из наиболее крупных геотермальных районов таких азотных терм являются Паратунские источники, расположенные на п-ове Камчатка (рис. 1).

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. Условия

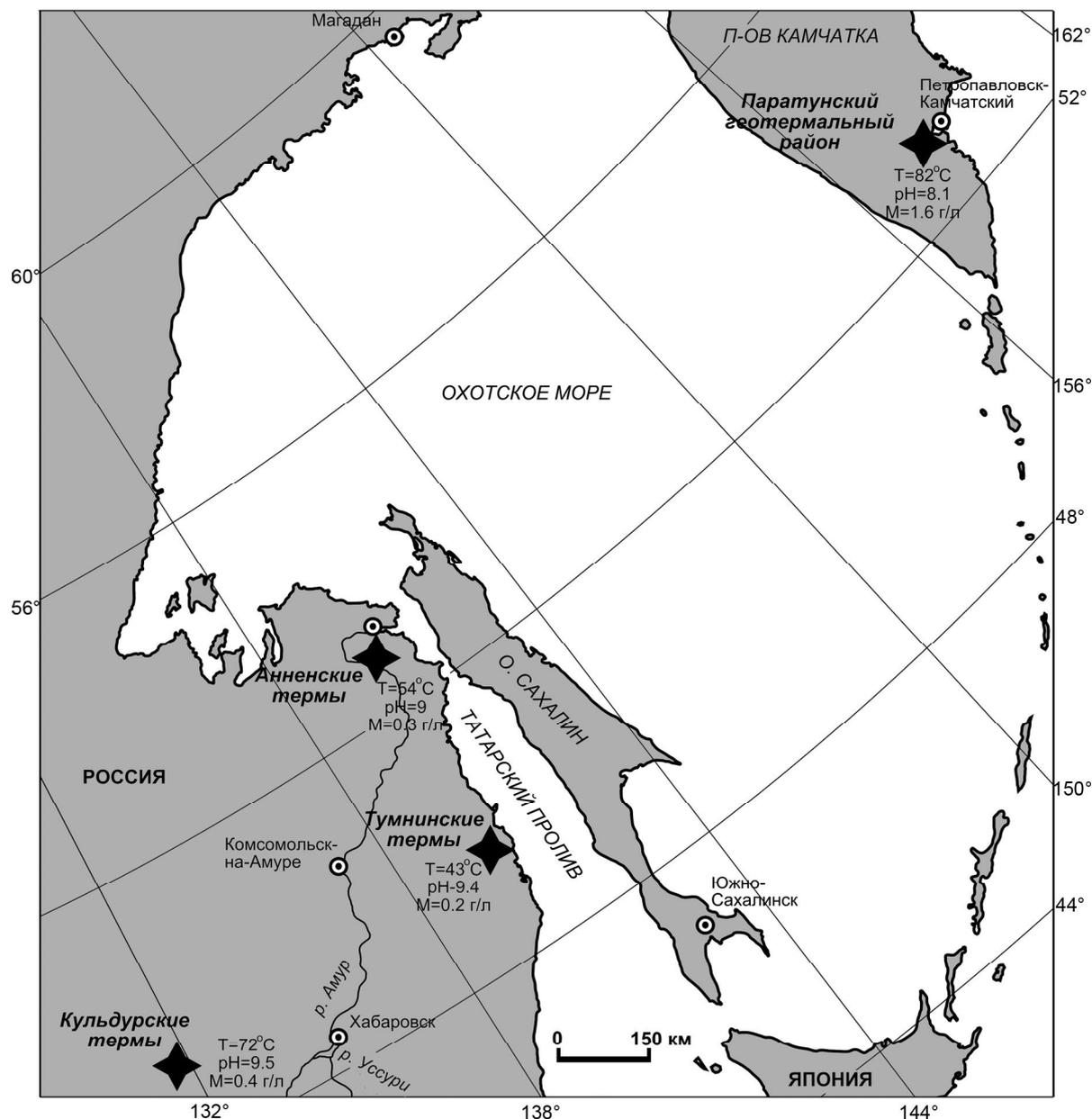


Рис. 1. Обзорная карта с местами расположения изученных термальных вод (указаны их температура, рН и минерализация).

в гидротермальных источниках благоприятны для осуществления преимущественно восстановительных (буферное воздействие минералов) и в меньшей степени окислительных реакций под влиянием высокой температуры [32]. Среди ОВ углеводороды (УВ) представляют собой единственную группу биогенных соединений, сохраняющуюся в течение длительного геологического времени. Они химически устойчивы, сохраняют свою структуру и, следовательно, первичную биологическую и геохимическую информацию. Используя свойства устойчивости *n*-алканов в про-

цессах седиментогенеза и раннего диагенеза, можно по характерным хроматографическим пикам, групповому составу, содержанию и соотношению молекулярных компонентов указать преобладающий источник ОВ в водном объекте [1, 4, 21, 25, 32]. При этом автор под абиогенным ОВ подразумевает соединения, которые могли образоваться в гидротермальных системах за счет химического синтеза, без участия биохимических процессов, происходящих в живых организмах. Сюда относятся УВ, образованные в процессе термодиссоциации из захороненных органических

остатков (в т.ч. и биогенного происхождения) в зоне повышенных температур (такие соединения часто называют термогенными) и синтеза органических соединений из неорганических, под действием высоких температур, давления и водовмещающих пород в качестве катализатора.

Публикации по абиогенному синтезу УВ немногочисленны, состав таких соединений мало изучен [3, 13, 32, 36, 41, 42, 45, 47–49, 51]. Преимущественно УВ изучаются в гидротермальных системах на дне океанов. В большинстве работ предполагается, что состав существующих термальных вод может существенно различаться. Поэтому является актуальным изучение состава УВ в разных по типу гидротермальных системах. Ранее нами уже проводились работы по изучению среднететучего* ОВ в термах внутриконтинентальной части ДВ [16, 17, 26, 27] и Камчатки [18, 38, 39], однако детальное рассмотрение состава и распределения насыщенных УВ и их сравнение в разных по типу гидротермах проведено не было. Целью настоящей работы является изучение состава и молекулярно-массового распределения n-алканов в азотных гидротермах внутриконтинентальной части Дальнего Востока (Кульдурские, Анненские и Тумнинские термы) и Камчатки (Нижнепаратунские источники) и их сравнение в разных типах гидротермальных систем (имеющих различную температуру и условия формирования).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кульдурское геотермальное месторождение. Кульдурские термы располагаются в северо-западной части Еврейской автономной области, в 2 км от одноименной станции дальневосточной железной дороги. Они выходят в центральной части Пионерского гранитного массива и приурочены к зоне Меридионального разлома на участке пересечения с оперяющим его нарушением северо-восточного направления [19, 20]. Вмещающими породами являются палеозойские граниты и гранодиориты [5]. Термальная площадка месторождения приурочена к правобережной части долины р. Кульдур (левого притока р. Биры), берущей начало с восточных склонов хр. Малый Хинган. Воды

Кульдурского термального поля пресные, щелочные фторидно-хлоридно-кремниевые-гидрокарбонатные натриевые (табл. 1). Суммарный дебит эксплуатационных скважин составляет около 2000 м³ в сутки, водоотбор – примерно 1500 м³/сутки. Температура воды достигает 72 °С. На месторождении эксплуатируются две скважины глубиной 100 м – скв. № 1-87 и № 2-87.

Анненское геотермальное месторождение. Анненское термальное поле располагается в Хабаровском крае, в 125 км от г. Николаевска-на-Амуре, в пределах низкогорного рельефа низовьев р. Амур. Согласно схеме геолого-структурного районирования Хабаровского края и Амурской области, территория находится на северной краевой части Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса Сихотэ-Алинской складчатой области. Район месторождения сложен, главным образом, верхнемеловыми эффузивными и туфогенно-осадочными отложениями больбинской и татаркинской свит и приурочен к зоне разлома СВ простирания, наиболее древнего по времени заложения [5, 20]. Выход Анненского термального источника располагается в узкой долине горного руч. Амурчик – правого притока р. Холодный Ключ, впадающей в оз. Гавань, которое протокой сообщается с р. Амур. В настоящее время эксплуатируются скважины № 2, глубиной 43.8 м и № 21, глубиной 201.6 м. Дебит эксплуатационных скважин в среднем около 300 м³/сутки (до 650 м³/сутки). Суммарный водоотбор составляет около 250 м³/сутки. Воды имеют температуру на выходе 54 °С, пресные, щелочные кремниевые сульфатно-гидрокарбонатные натриевые с повышенным содержанием фтора (табл. 1) [20].

Тумнинское геотермальное месторождение. Тумнинские термы располагаются в Хабаровском крае, примерно в 30 км от Татарского пролива, северо-западнее г. Советская Гавань. Они связаны с крупной зоной тектонического контакта гранитов и андезибазальтов кузнецовской свиты эоцена. Выходы источников приурочены к левобережной части долины горного ручья Чопэ, правого притока р. Тумнин. На месторождении эксплуатируются две скважины № 8 и № 9, с температурой воды 46 °С и 43 °С и глубиной 532 и 300 м, соответственно. Дебит эксплуатационных скважин Тумнинского месторождения около 700 м³/сутки. Термальные воды пресные, щелочные, кремниевые, гидрокарбонатные натриевые (табл. 1) [2, 6].

Паратунский геотермальный район. Этот район объединяет целый ряд термопроявлений. Это собственно Паратунское месторождение, которое подразделяется на Верхнепаратунские, Среднепаратунские и Нижнепаратунские источники, а также Банные и Начикинские проявления термальных вод. По мне-

*Органическое вещество средней летучести – многочисленная группа органических соединений с молекулярными массами от 50 до 500 а.е.м. Эта группа объединяет большинство гомологических рядов органических соединений за исключением высоколетучих веществ (например: легкие углеводородные газы – метан, этан и т.д.) и относительно малолетучих или не летучих компонентов (аминокислоты, полисахариды, высокомолекулярные соединения и др.).

Таблица 1. Краткая характеристика опробованных водоупунктов.

Место отбора проб воды	Дата отбора	Глубина скважин, м	Т, °С	pH	Формула солевого состава
Кульдур, скв. № 1-87	16.10.2013	100	72.6	9.47	M0.41 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)51 \text{ F}21 \text{ Cl}20 \text{ SO}_4 6 \text{ HS}2}{(\text{Na} + \text{K})97 \text{ Ca}2}$
Анненское, скв. № 2	27.08.2014	43.8	54	9	M0.3 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)70 \text{ SO}_4 18 \text{ Cl}7 \text{ F}4}{(\text{Na} + \text{K})96 \text{ Ca}3}$
Тумнин, скв. № 9	08.06.2010	300	43	9.43	M0.17 $\frac{(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3)88 \text{ SO}_4 9 \text{ Cl}2}{(\text{Na} + \text{K})90 \text{ Ca}8 \text{ Mg}2}$
Паратунка, скв. № ГК-9	17.08.2009	1800	82.5	8.1	M1.6 $\frac{\text{SO}_4 69 \text{ Cl}26}{(\text{Na} + \text{K})61 \text{ Ca}37}$

Примечание. Указаны даты отбора проб воды на органические соединения; формулы солевого состава рассчитаны по [2, 6, 17, 19, 27, 30].

нию О.В. Чудаева с соавторами [30], сюда следует отнести и Карымшинские термы. В данной работе будут рассмотрены Нижнепаратунские источники, вскрываемые скв. № ГК-9. Термы из этой скважины используются в санатории «Жемчужина Камчатки», который расположен на п-ове Камчатка, в Елизовском районе Камчатской области. Они выходят в пределах Паратунской депрессии. Водовмещающими являются породы олигоцен-раннемиоценового возраста, представленные трещиноватыми базальтами, андезитами и их туфами. В районе широко развиты разноглубинные разломы меридионального простирания, субширотные, северо-восточные и северо-западные. Район характеризуется сложной геотермической обстановкой. Температурный градиент здесь может достигать значений 50–70 °С/100 м [30]. Сква. № ГК-9 имеет глубину 1800 м, температура воды достигает 82.5 и давления – 1.5 атмосферы. Воды солоноватые, слабощелочные, хлоридно-сульфатные кальциево-натриевые (табл. 1) [6, 15, 30].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении исследования был осуществлен сбор и изучение ранее опубликованных статей [16, 18, 27]. Пробы термальной воды были отобраны в период с 2009 по 2014 годы непосредственно из самих скважин. Отбор производился из скв. № 1-87 Кульдурского месторождения в октябре 2013 года, из скв. № 2 Анненского месторождения в августе 2014 года, из скважины № 9 Тумнинского месторождения в июне 2010 года и из скв. № ГК-9 Нижнепаратунских источников в августе 2009 года. Пробы воды отбирали в бутылки из темного стекла емкостью 500 мл с пришлифованной пробкой, предварительно промытые хромовой смесью и дистиллированной водой. До анализа в лаборатории пробы хранились в холодном месте не

более 2-х суток с момента отбора. Для концентрирования органических соединений использовали метод твердофазной экстракции. Через патрон с сорбентом ODS–C18 пропускали 100 мл анализируемой воды. После высушивания патрона в токе аргона, экстракт органических соединений получали путем промывки сорбента 500 мкл хлористого метилена и последующим упариванием до 50 мкл. Твердофазную экстракцию проводили в лаборатории хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС – КЦЭМП. Качественный анализ органических соединений осуществляли методом капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [9, 12, 50] на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории КЦЭМП (аналитик – Рапопорт В.Л.) и Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra в лаборатории ИКАРП ДВО РАН (аналитик – Потурай В.А.). Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS (неподвижная фаза 5 % – фенил, 95 % – диметил-полисилоксан), внутренний диаметр 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, длина колонки 30 м. Скорость потока газа-носителя (гелий) 1 мл/мин. Для ввода пробы в хроматограф использовали автоматический дозатор Shimadzu AOC-5000. Объем вводимого экстракта 2 мкл. Скорость ввода пробы 2 мкл/с. Пробу в инжектор вводили с использованием вкладыша с малым внутренним объемом (0.2 мл). Режим ввода с делением потока (коэффициент деления 5.0). Анализ проводили в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ), по m/z 57, частота сканирования 0.2 с. Температура инжектора 320 °С, температура ионного источника 250 °С, температура интерфейса 310 °С. Время задержки включения катода после ввода пробы образца в прибор – 4 мин. Программирование термостата колон-

ки осуществлялось по двум режимам: 1) начальная температура термостата колонки 40 °С, выдержка в течение 2 мин с последующим подъемом температуры со скоростью 10 °С/мин до 100 °С, подъем со скоростью 15 °С/мин до 280 °С, выдержка при температуре 280 °С – 10 мин; 2) начальная температура термостата колонки 40 °С, выдержка в течение 4 мин с последующим подъемом температуры со скоростью 7 °С/мин до 300 °С, выдержка при температуре 300 °С в течение 10 мин. Оба режима позволили уверенно разделить нормальные алканы состава C₉–C₃₅. Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам Ковача. Индекс Ковача рассчитан при использовании стандартной смеси n-алканов фирмы Supelco C₇–C₄₀. 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 И ОБСУЖДЕНИЕ

Алканы или парафины присутствуют во всех изученных гидротермах, причем доля их в составе среднелетучего ОВ составляет значительную часть (от 15 до 50 %). Данные по алканам в изученных термах приведены в табл. 2. Нормальные алканы являются прямыми органогеохимическими маркерами, т. к. образуются путем прямого наследования биохимических структур продуцентов ОВ из различных источников растительного и животного происхождения [4, 22, 31], что позволяет достаточно уверенно определить исходный тип ОВ, который в данном случае будет биогенным. Следует обратить внимание на то, что гидротермальные системы хоть и являются экстремальной средой для жизнедеятельности микроорганизмов, однако в них могут присутствовать термофильные микроорганизмы, которые являются потенциальным источником ОВ [10, 11, 14, 29]. Кроме этого, образование парафинов может быть связано с

Таблица 2. N-алканы в исследуемых термальных водах, их формулы, молекулярная масса и относительные содержания.

Наименование компонента	Формула	Мол. масса	Доля, %			
			Кульдур	Анненское	Тумнин	Паратунка
нонан	C ₉ H ₂₀	128	0.8	не обн.	не обн.	не обн.
декан	C ₁₀ H ₂₂	142	2.7	1.5	1.8	9.9
ундекан	C ₁₁ H ₂₄	156	1.2	3.9	2.1	40
додекан	C ₁₂ H ₂₆	170	1	не обн.	3	15
тридекан	C ₁₃ H ₂₈	184	0.7	0.8	1.4	3.3
тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	198	0.7	1	3.8	9.7
пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	212	не обн.	0.2	6	10.3
гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	226	0.5	не обн.	10.2	5.7
гептадекан	C ₁₇ H ₃₆	240	0.9	0.6	6.1	1.5
октадекан	C ₁₈ H ₃₈	254	1	0.1	3.6	не обн.
нонадекан	C ₁₉ H ₄₀	268	1.4	0.1	не обн.	не обн.
эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	282	1.7	0.4	1.8	не обн.
генэйкозан	C ₂₁ H ₄₄	296	1.7	0.4	3.5	не обн.
докозан	C ₂₂ H ₄₆	310	2.7	1.4	2.9	не обн.
трикозан	C ₂₃ H ₄₈	324	4.7	3.1	6.8	не обн.
тетракозан	C ₂₄ H ₅₀	338	6.1	6.1	4.7	не обн.
пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	352	8	9.9	7.6	1.6
гексакозан	C ₂₆ H ₅₄	366	10.1	12.7	8.1	1.7
гептакозан	C ₂₇ H ₅₆	380	10.9	11.9	6.5	1.3
октакозан	C ₂₈ H ₅₈	394	8	14.3	6	не обн.
нонакозан	C ₂₉ H ₆₀	408	10	9.3	5.6	не обн.
триаконтан	C ₃₀ H ₆₂	422	8.1	7.8	4.7	не обн.
гентриаконтан	C ₃₁ H ₆₄	436	6.8	6	3.8	не обн.
дотриаконтан	C ₃₂ H ₆₆	450	4.6	3.9	не обн.	не обн.
тритриаконтан	C ₃₃ H ₆₈	464	2.8	2.5	не обн.	не обн.
тетратриаконтан	C ₃₄ H ₇₀	478	1.8	1.3	не обн.	не обн.
пентатриаконтан	C ₃₅ H ₇₂	492	1.1	0.8	не обн.	не обн.

Примечание. «не обн.» – компонент не установлен. Даты отбора проб указаны в таблице 1.

процессами термодиссоциации и результатом поликонденсационных реакций при восстановлении оксидов углерода водородом. И в том и в другом случае алканы можно считать абиогенно образованными, т.е. синтезируемыми вне живых организмов. Многочисленные лабораторные эксперименты демонстрируют возможность абиогенного синтеза парафинов и других органических соединений в условиях гидротермальных систем при участии минералов в качестве катализатора [8, 34–36, 40, 42, 44, 47, 48]. 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: $(3n+1)\text{CO} + (n+1)\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (2n+1)\text{CO}_2$. Реакции такого рода экзотермические и идут с выделением тепла, вследствие этого образование УВ становится возможным и при сравнительно невысокой температуре. Такие реакции протекают только при участии катализатора, в качестве которого могут выступать водовмещающие породы. Вклад таких реакций в образование *n*-алканов в исследуемых термах если и был, то небольшой, учитывая отсутствие водорода в газах и молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, которое не описывается классическим уравнением Андерсона-Шульца-Флори (АШФ-распределение) [8].

В качестве маркеров генезиса УВ используются различные критерии распределения парафинов в объекте. $\sum C_{10}-C_{14}$ – эти гомологи не являются широко распространенными в живых организмах, хотя и присутствуют в некоторых видах микроорганизмов (в основном нечетные гомологи C_9, C_{11}, C_{13}), их значительное содержание может говорить о процессах термодиссоциации остатков разложенного ОВ или о низкотемпературном катализе УВ. $\sum C_{15}, C_{17}, C_{19}$ – соединения, типичные для гидробионтов (планктонногенные липиды, липиды гидробионтов). $\sum C_{20}-C_{24}$ – бактериальная продукция, сюда также относят и характерный бактериальный гомолог *n*- C_{16} . Углеводород *n*- C_{25} является типичным для цианобактерий и при ярко выраженном пике свидетельствует о цианобактериальном происхождении. Индексы нечетности OEP_{17} (1) и OEP_{19} (2), показывающие преобладание нечетных УВ над ближайшими четными в низкомолекулярной области, и индекс CPI (3) – рассчитываемый как отношение суммы нечетных алканов к сумме четных в высокомолекулярной области, могут говорить о преобладающем источнике ОВ [7, 23–25, 28, 33, 37, 43, 46]. Индексы $OEP < 1$ и > 1 единицы говорят о доминирующем биогенном источнике ОВ, индекс $CPI > 1$ свидетельствует о значительном вкладе высших растений в происхождении УВ. Для таких растений характерны гомологи $C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$. Индексы

нечетности, близкие к единице, т.е. примерно равное содержание четных и нечетных УВ, могут свидетельствовать о глубокой преобразованности ОВ (в частности, в результате процессов термодиссоциации).

$$OEP_{17} = \frac{C_{15} + 6C_{17} + C_{19}}{4C_{16} + 4C_{18}} \quad (1)$$

$$OEP_{19} = \frac{C_{17} + 6C_{19} + C_{21}}{4C_{18} + 4C_{20}} \quad (2)$$

$$CPI = \frac{\%(C_{25} - C_{33})_{\text{нечетн.}} + \%(C_{23} - C_{31})_{\text{нечетн.}}}{2 * \%(C_{24} - C_{32})_{\text{четн.}}} \quad (3)$$

При рассмотрении хроматограмм СИМ изученных гидротерм наблюдается бимодальное распределение УВ (рис. 2). Можно выделить две фракции. Для Кульдурских терм это фракция C_9-C_{14} с доминирующим пиком на гомолог C_{10} . Вторая фракция это $C_{16}-C_{35}$ с максимумом, который приходится на C_{27} , хотя этот максимум не выражен, сопоставимые площади имеют и рядом находящиеся пики на C_{26} и C_{28} . Для терм Анненского месторождения можно выделить фракцию $C_{10}-C_{15}$ при отсутствии пика на C_{12} и с доминирующим пиком на C_{11} . Вторая фракция $C_{17}-C_{35}$ с выраженным пиком на C_{26} . В Тумнинских термальных водах различается фракция $C_{10}-C_{18}$, с максимальным пиком на C_{16} и фракция $C_{20}-C_{31}$ с максимумом на C_{26} . Для термальных вод Паратунки хорошо просматривается фракция $C_{10}-C_{17}$, с пиком на C_{11} . Высокомолекулярные гомологи практически отсутствуют и представлены лишь C_{25}, C_{26}, C_{27} , сумма которых достигает всего 5 %.

Обращает на себя внимание резкое преобладание алканов с короткой цепью над длинноцепочечными гомологами в высокотемпературной воде из скважины Нижнепаратунских источников. Здесь гомологи $C_{10}-C_{14}$, которые не типичны для микроорганизмов, занимают основную часть УВ, до 78 %, при приблизительно равном соотношении четных и нечетных компонентов (около 43 % приходится на гомологи C_{11} и C_{13} и 35 % – на четные алканы C_{10}, C_{12}, C_{14}). Практически полное отсутствие высокомолекулярных УВ не позволяет рассчитать индексы нечетности, однако наблюдается слабое преобладание нечетных алканов (отношение нечетных к четным во всей области – 1.4) (табл. 3). Также просматриваются алканы гидробионтного происхождения, до 12 %. Вероятно, основная часть УВ здесь – продукты термокаталитического преобразования органических остатков, которые поступили в термы в результате процессов, происходящих в системе вода–порода (возможно при участии летучих компонентов магмы). Рассматривать алканы здесь продуктом бактериальной или фитопланктонной деятельности нет основания, поскольку

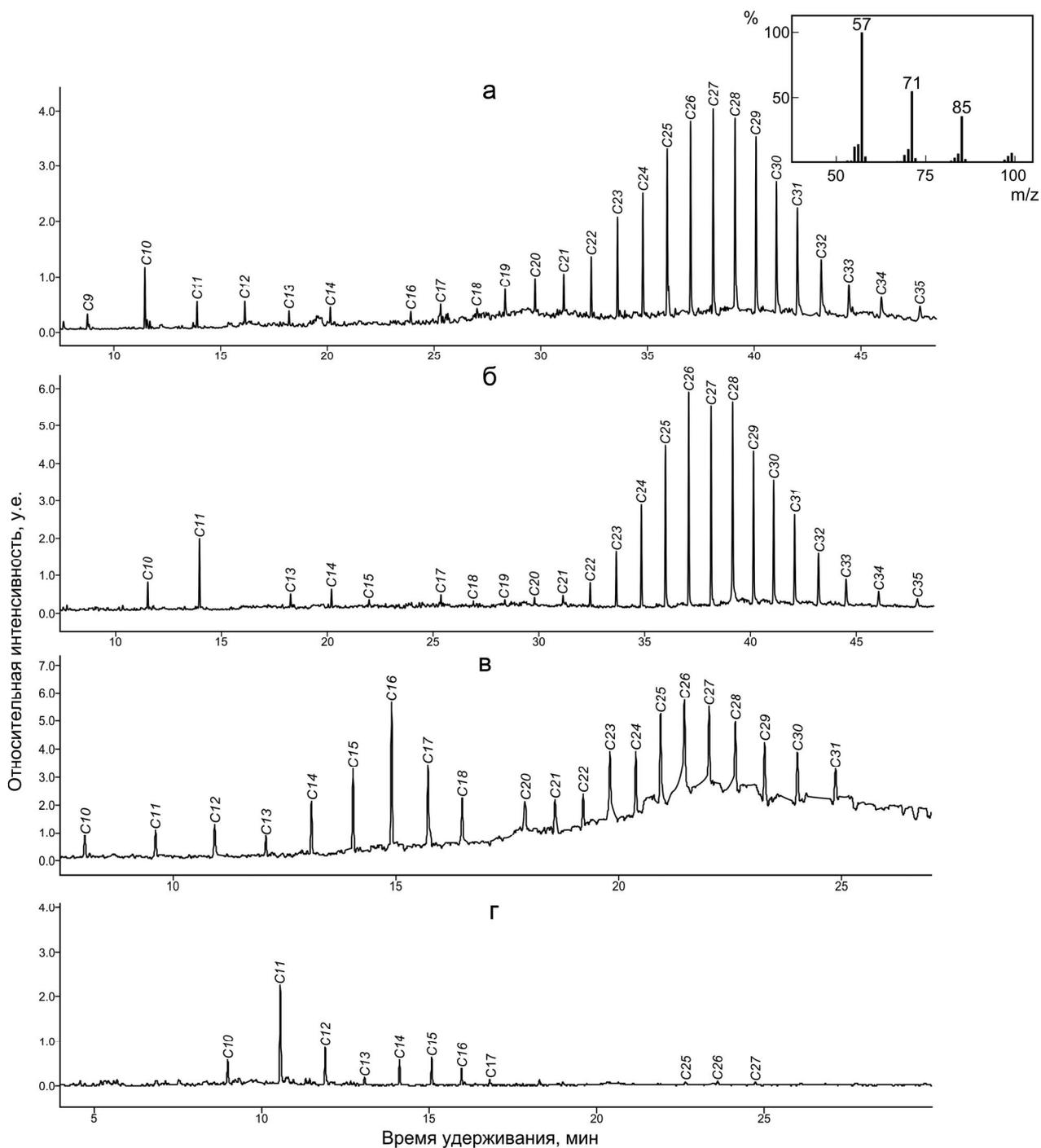


Рис. 2. Хроматограммы СИМ n-алканов (основной осколочный ион m/z 57) изученных термальных вод и участок масс-спектра n-алканов (правый верхний угол).

Кульдурские термы, скв. № 1-87 (а), Анненские термы, скв. № 2 (б), Тумнинские термы, скв. № 9 (в), Нижнепаратунские термы, скв. № ГК-9 (г). Пики с относительной высотой более 5 %, не соответствующие n-алканам, убраны.

характерные гомологи или отсутствуют или имеют незначительное распространение. Конечно, не исключается возможность образования алканов в результате восстановления оксидов углерода водородом, при этом углерод здесь, вероятно, мантийного генезиса,

поступивший в результате дегазации магмы [30]. Однако вследствие таких реакций распределение алканов имело бы другой вид – постепенное уменьшение процентного содержания гомологов от низкомолекулярных к высокомолекулярным соединениям. Таким

Таблица 3. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в изученных термальных водах.

Место отбора пробы	$\sum n\text{-C}_{10}\text{-C}_{14}, \%$	$\sum n\text{-C}_{15}, \text{C}_{17}, \text{C}_{19}, \%$	$\sum n\text{-C}_{16}, \text{C}_{20}\text{-C}_{24}, \%$	OEP ₁₇	OEP ₁₉	CPI	н/в	нч/ч
Кульдур, скв. № 1-87	6.3	2.3	17.4	1.1	1.04	1	0.2	1
Анненское, скв. № 2	7.2	0.9	11.4	-	0.9	0.9	0.1	1
Тумнин, скв. № 9	12.1	12.1	29.9	0.8	-	1.1	0.8	0.97
Паратунка, скв. № ГК-9	77.9	11.8	-	-	-	-	20	1.4

Примечание. н/в – отношение низкомолекулярных алканов (до n-C₂₂) к высокомолекулярным гомологам (от n-C₂₃); нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции. «-» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в пробе.

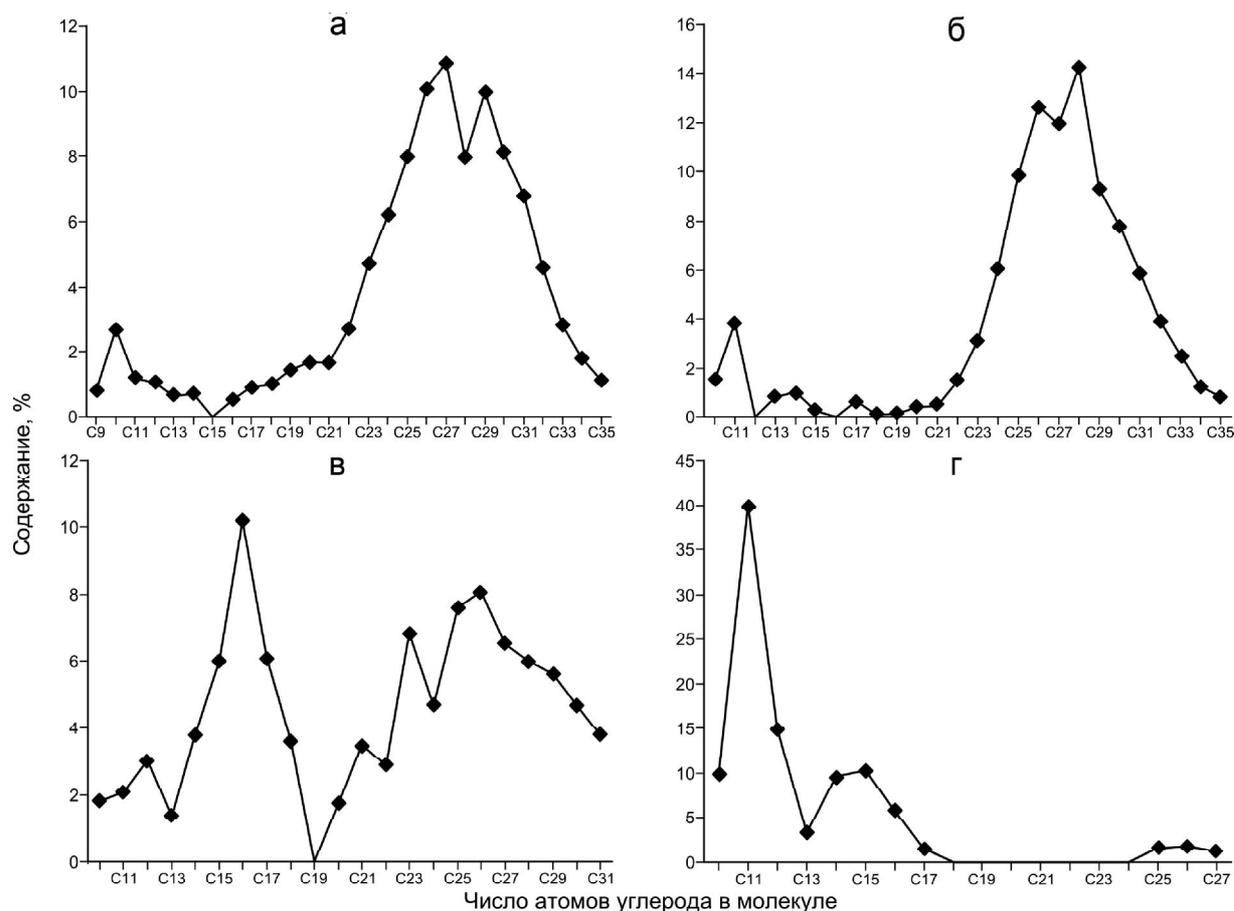


Рис. 3. Графики распределения n-алканов в изученных термах.

Кульдурские термы, скважина № 1-87 (а), Анненские термы, скважина № 2 (б), Тумнинские термы, скважина № 9 (в), Нижнепаратунские термы, скважина ГК-9 (г).

образом, основная доля УВ в Нижнепаратунских источниках – термогенного происхождения (образованных в результате действия высоких температур и давления), с некоторой долей гомологов биогенного происхождения, учитывая присутствие алканов гидробионтного генезиса и слабое преобладание нечетных алканов. Аналогичный вид молекулярно-массового распределения УВ наблюдается и в пароводяной смеси скважин Мутновского геотермального района, также расположенного на п-ове Камчатка [18]. Здесь,

при температурах более высоких, чем в Нижнепаратунских источниках (заметно превышающих 100 °С), существование термофилов представляется невозможным (конденсаты пара являются стерильными), соответственно обнаруженные в них органические соединения не могут являться прямыми продуктами деструкции микроорганизмов, что предполагает их генезис за счет абиогенного хемосинтеза, включая и процессы термодиссоциации захороненных органических остатков. В конденсате Мутновских скважин

наблюдается подавляющее преобладание низкомолекулярных УВ. Гомологи C_{10} – C_{14} занимают 86 % в конденсате скв. № 4Э Дачного термального поля (Мутновская геотермальная электростанция) и 85 % в конденсате скв. № 3 Северо-Мутновского термального поля. Фракция высокомолекулярных гомологов если и обнаруживается, то в незначительных долях. Это говорит о схожем механизме образования УВ в Нижнепаратунских источниках и пароводяной стерильной смеси скважин Мутновского геотермального района.

В отличие от терм Нижнепаратунских источников и Мутновского района, которые формируются в условиях «магматогенного» геотермического режима и имеющих более высокую температуру воды, гидротермальные системы внутриконтинентальной части ДВ, района с нормальным геотермическим режимом, имеют другой вид молекулярно-массового распределения насыщенных УВ. При этом отмечается сходство профилей распределения алканов в Кульдурских и Анненских горячих водах (температура 54–72 °С). Это хорошо видно на графиках распределения УВ в изученных термах (рис. 3). Здесь наблюдается резкое преобладание высокомолекулярных алканов над гомологами с короткой цепью (отношение низкомолекулярных к высокомолекулярным – 0.1–0.2). Доля алканов C_{10} – C_{14} невелика. Алканы гидробионтного происхождения также имеют незначительное распространение. Содержание бактериальных УВ немногим выше (до 17 %). Доля цианобактериального маркера C_{25} достигает 10 %, однако пик не выражен и сопоставим по площади с рядом стоящими пиками. Индексы ОЕР имеют значения, близкие к единице, что также является подтверждением незначительного участия гидробионтов в образовании алканов (табл. 3). Следует отметить, что при внушительном преобладании УВ состава более C_{22} , индекс СРІ и отношение нечетных гомологов к четным во всей области также близки к единице, что служит фактом в пользу не биогенного происхождения алканов здесь, при котором отмечалось бы преобладание нечетных компонентов, характерных для высших растений. Вероятно, образование основной части УВ здесь может быть связано с высокотемпературным химическим ресинтезом остатков разложенного ОВ, прежде всего растительного происхождения (учитывая присутствие, в основном, высокомолекулярных гомологов), в отличие от механизма термодиссоциации в Нижнепаратунских источниках, где наблюдается отсутствие высокомолекулярных гомологов. Возможно, это связано с более высокой температурой, давлением и сравнительной близостью к поверхности магматического очага в Нижнепаратунских источниках.

Профиль распределения алканов в Тумнинских термах, наименее горячих из изученных (температура воды 43 °С), отличается от такового как в Кульдурских и Анненских термах, так и в Нижнепаратунских источниках. Здесь наблюдается значительное влияние алканов бактериального происхождения (доля которых составляет 30 %), а гомолог C_{16} , характерный бактериальный УВ, вообще является доминирующим пиком. При равномерном распределении низко- и высокомолекулярных гомологов отмечается слабое преобладание четных алканов во всей области УВ и присутствие гомологов гидробионтного происхождения (до 12 %) (табл. 3). Все это, наряду с самой низкой температурой терм из исследованных, позволяет считать основную часть УВ здесь биогенно образованными, в основном, в результате деятельности бактерий. Хотя образование высокомолекулярных алканов за счет химического ресинтеза остатков разложенного органического вещества растительного происхождения также вероятно осуществляется, принимая во внимание индекс СРІ, который практически равен единице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования был изучен состав и молекулярно-массовое распределение насыщенных УВ в азотных гидротермальных системах районов с нормальным геотермическим режимом (Кульдурские, Анненские и Тумнинские термы) и района с «магматогенным» геотермическим режимом (Нижнепаратунские источники). Установлены значительные различия в распределении алканов в гидротермах, имеющих разные температуру и условия формирования. Для наиболее высокотемпературных терм районов с «магматогенным» геотермическим режимом (Нижнепаратунские источники, Мутновский геотермальный район) характерно резкое преобладание низкомолекулярных алканов при практически полном отсутствии высокомолекулярных гомологов. Основная часть УВ здесь образовалась, вероятно, в результате термогенных процессов под действием высокой температуры и давления. Для гидротерм внутриконтинентальной части ДВ (Кульдурские и Анненские термы) характерно подавляющее преобладание высокомолекулярных алканов, образованных, возможно, в результате химического ресинтеза остатков разложенного органического вещества растительного происхождения. Отдельным типом молекулярно-массового распределения УВ характеризуются термы с невысокой температурой воды (Тумнинские), для которых обнаруживаются алканы, образованные в результате бактериальной деятельности при одинаковом содержании низко- и высокомолекулярных гомологов. При

этом здесь не исключается и химический ресинтез захороненных органических остатков растительного происхождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альтовский М.Е., Быкова Е.Л., Кузнецова З.И., Швец В.М. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессе нефтеобразования. М.: Гостоптехиздат, 1962. 295 с.
2. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. М.: «Геоминвод», 1968. 119 с.
3. Бескровный Н.С., Кудрявцева Т.П. Особенности органического вещества гидротермальных систем геодинамических поясов на примере Камчатки // Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов / Тр. ВНИГРИ, 1977. Вып. 396. С. 121–136.
4. Гаретова Л.А. Углеводороды в лагунной эстуарии Татарского пролива // Изв. ТИНРО. 2013. Т. 172. С. 196–207.
5. Гидрогеология СССР. Т. 23. Хабаровский край и Амурская область. М.: Недра, 1971. 514 с.
6. Гидрогеология СССР. Камчатка, Курильские и Командорские острова. М.: Недра, 1972. Т. 29. 364 с.
7. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Кошелев В.Н. К вопросу образования углеводородов нефти из биомассы бактерий // Труды РГУ нефти и газа. 2014. № 2. С. 82–93.
8. Глебов Л.С., Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 2. С. 192–202.
9. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: «Анатолия», 2002. 755 с.
10. Ефимов А.А., Ефимова М.В. Альгобактериальные сообщества плавающих матов Нижнепаратунских горячих источников (Камчатка) // Современ. проблемы науки и образования. 2007. № 6. С. 29–33.
11. Заварзин Г.А., Карпов Г.А., Горленко В.М., Головачева Р.С., Герасименко Л.М., Бонч-Осмоловская Е.А., Орлеанский В.К. Кальдерные микроорганизмы. М.: Наука, 1989. 120 с.
12. Зенкевич И.Г., Другов Ю.С. Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 10. С. 940–956.
13. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Карпов Г.А. Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки // Вулканология и сейсмология. 1991. № 3. С. 19–25.
14. Калитина Е.Г. Микроорганизмы термальных вод Приморья как индикаторы антропогенного загрязнения // Вестник Оренбург. гос. ун-та. 2013. № 10 (159). С. 136–138.
15. Кирюхин А.В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф. Гидрогеология вулканогенов. СПб.: Наука, 2010. 395 с.
16. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения // Тихоокеан. геология. 2015. Т. 34, № 4. С. 96–107.
17. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Гидрогеохимическая зональность и эволюция состава Кульдурских терм (Дальний Восток) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2015. № 6. С. 521–534.
18. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Карпов Г.А. Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. 2016. № 5. С. 35–50.
19. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254 с.
20. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеан. геология. 2014. Т. 33, № 5. С. 66–79.
21. Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Шульга Н.А. и др. Органическое вещество воды, взвеси и донных осадков бассейна реки Кай (залив Нячанг, Южно-Китайское море) // Океанология. 2015. Т. 55, № 3. С. 379–386.
22. Матусевич В.М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра, 1976. 157 с.
23. Немировская И.А. Углеводороды в воде, взвесьях, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 1. С. 68–79.
24. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Роль биогенных углеводородов в оценке нефтяного загрязнения пресноводных объектов // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36, № 1. С. 61–67.
25. Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А., Сафонова Е.С., Смурова Т.Г., Банг Ч.В. Состав органического вещества воды, взвеси и донных осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море) // Океанология. 2011. Т. 51, № 6. С. 1020–1029.
26. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. Вып. № 21. № 1. С. 169–182.
27. Потурай В.А. Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Изв. ТПУ. 2014. Т. 324, № 3. С. 44–52.
28. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Бактериальный синтез n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 5. С. 374–377.
29. Фишер Н.К., Компаниченко В.Н. Термофильные бактерии в Кульдурских горячих источниках // Территориальные исследования: цели, результаты, перспективы. Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН, 2007. С. 156–159.
30. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А., Эдмундс У.М., Шанд П. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2000. 162 с.
31. Швец В.М. Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973. 192 с.
32. Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Ревельский И.А. Изучение состава n-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического хребта с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Океанология. 2010. Т. 50, № 4. С. 515–523.
33. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1961. V. 22, N 1. P. 2–15.
34. Cleaves H.J., Aubrey A.D., Bada J.L. An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems // Origins of life and evolution of biospheres. 2009. V. 39. P. 109–126.

35. Fu Q., Sherwood L.B., Horita J. et al. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 1982–1998.
36. Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge // *Earth & Planet Sci. Lett.* 2001. V. 191. P. 1–8.
37. Hunt J.M. *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco: W.H. Freeman and Com., 1979. 617 p.
38. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Rapoport V.L. Organic matter in hydrothermal systems in the Russian Far East in the context of prebiotic chemistry // *Origins of life and evolution of biospheres*. 2010. V. 40. P. 516–517.
39. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. Hydrothermal systems of Kamchatka as a model for prebiotic environment // *Origins of life and evolution of biospheres*. 2015. V. 45, N 1–2. P. 93–103.
40. Konn C., Charlou J.L., Donval J.P. et al. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents // *Chem. Geol.* 2009. N 258. P. 299–314.
41. Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mouis O. The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge // *Astrobiology*. 2015. 15 (5). P. 381–399.
42. Kutcherov V.G. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressure up to 5 GPa // *Proc. the Russian Acad. Sci.* 2002. V. 387, N 6. P. 789–792.
43. Lorenzen J. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations // *Limnol., Oceanogr.* 1967. V. 12, N 2. P. 343–346.
44. McCollom T.M. Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface // *Rev. Mineral. and Geochem.* 2013. V. 75. P. 467–494.
45. McCollom T.M., Seewald J.S. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments // *Chem. Rev.* 2007. V. 107, N 2. P. 382–401.
46. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan M.J. *The biomarker guide*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. V. 1–2. 1155 p.
47. Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C // *Origin of life and evolution of biospheres*. 2001. V. 31. P. 103–118.
48. Shock E., Canovas P. The potential for abiotic organic synthesis and biosynthesis at seafloor hydrothermal systems // *Geofluids*. 2010. V. 10. P. 161–192.
49. Simoneit B.R.T. Aqueous organic geochemistry at high temperature / high pressure // *Origins of life and evolution of biospheres*. 1992. N 22. P. 43–46.
50. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. *Water analysis: Organic micropollutants*. Germany: Hewlett-Packard Co., 1994. 278 p.
51. Sugisaki R., Mimura K. Mantle hydrocarbons: abiotic or biotic? // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58, N 11. P. 2527–2542.

Рекомендована к печати О.В. Чудаевым

V.A. Poturay

Composition and distribution of n-paraffines in nitrogen thermal waters of the Russian Far East

New data were obtained on the distribution of n-paraffines in the nitrogen thermal waters of the Russian Far East. Using gas chromatographic mass spectrometry the composition of the saturated hydrocarbons in the thermal waters of intracontinental part of the Far East (Kuldur, Annensky and Tummin fields) and the Kamchatka Peninsula (Lower Paratunka fields) was identified. Significant differences in the distribution of paraffines in hydrothermal waters having different temperature and formation conditions were defined. High-temperature thermal waters are characterized by a sharp predominance of low molecular weight paraffines. The main part of the hydrocarbons originated there, probably as a result of thermogenic processes. Hydrothermal springs in the inland regions of the Far East (Kuldur and Annensky thermal waters) are marked by the predominance of high molecular weight paraffines formed as a result of chemical resynthesis of decomposed remnants of organic matter of plant origin. The Tummin thermal waters are characterized by an individual profile of molecular-mass hydrocarbon distribution that contains paraffines the bulk of which was formed by bacterial participation.

Key words: hydrocarbons, genesis, thermal dissociation, thermal waters, Far East of Russia.