УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ РАЙОНА КУЛЬДУРСКОГО ГЕОТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Потурай В.А.

*Институт комплексного анализа региональных проблем, ИКАРП ДВО РАН, Биробиджан, Россия,
E-mail: poturay85@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе представлены результаты исследования состава и молекулярно-массового распределения предельных углеводородов в подземных (горячих и холодных) и поверхностных водах района Кульдурского геотермального месторождения. Хроматомасс-спектрометрическим методом установлены алканы состава C_9 – C_{35} . При рассмотрении профилей распределения углеводородов установлено, что алканы в исследуемых водах имеют как биогенное происхождение, так и абиогенное и техногенное. В наиболее высокотемпературных водах алканы образовались в результате химического ре-синтеза органических остатков. В теплых и холодных водах углеводороды имеют как бактериальное, так и растительное происхождение. Часть алканов в р. Кульдур, по-видимому, техногенного генезиса.

1. ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество (ОВ) в гидротермальных системах может быть как биогенным (т.е. образовываться в результате жизнедеятельности и деструкции микроорганизмов или поступать из водовмещающих пород и холодных инфильтрационных вод, которые питают гидротермальную систему), так и абиогенным (в результате термодиссоциации из органических остатков в том числе и биогенного происхождения или из неорганических компонентов путем химического синтеза). Отделить эти два типа органического вещества крайне сложно, поскольку нет точных критериев определения происхождения органических соединений. Однако по некоторым характерным признакам и молекулярному составу можно отличить органические компоненты, образовавшиеся в результате химических реакций, без участия биохимических процессов, происходящих в живых организмах. Для этих целей наиболее оптимально подходит группа предельных насыщенных углеводородов (алканов). Среди ОВ углеводороды (УВ) представляют собой единственную группу биогенных соединений, которая сохраняется в течение длительного геологического времени. При этом *n*-алканы являются прямыми органо-геохимическими маркерами, т.к. образуются путем прямого наследования биохимических структур продуцентов ОВ из различных источников растительного и животного происхождения [1], что позволяет достаточно уверенно определить исходный тип ОВ, который в данном случае будет биогенным. Кроме этого, образование УВ может быть связано с процессами термодиссоциации (в т.ч. и биогенных органических остатков, экстрагируемых из водовмещающих пород) и результатом поликонденсационных реакции при восстановлении оксидов угле-

рода водородом. И в том и в другом случае алканы можно считать абиогенно образованными, т.е. синтезированными вне живых организмов.

В пределах континентальной части Дальнего Востока выходят многочисленные термопроявления. Одно из наиболее мощных геотермальных месторождений – Кульдурское. Ранее нами уже проводились исследования ОВ и УВ в термальных водах континентальной части ДВ [2, 4, 5]. В частности, установлено, что алканы в термальных водах Приамурья образовались в результате химического ре-синтеза органических растительных остатков [6]. Однако в ходе исследований Кульдурских термальных вод молекулярно-массовое распределение УВ рассматривалось только в горячей воде из одной скважины (1-87). Целью настоящего исследования является оценить молекулярно-массовое распределение УВ в термальной воде из пяти скважин Кульдурского поля, в холодных подземных и поверхностных водах Кульдурского района.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Кульдурское месторождение термальных вод располагается в континентальной части юга Дальнего Востока, в районе поселка Кульдур Еврейской автономной области, в центральной части Пионерского гранитного массива. Термы приурочены к зоне Меридионального разлома на участке пересечения с оперяющим его нарушением северо-восточного направления. Вмещающими породами являются палеозойские граниты и гранодиориты [3]. Термальная площадка месторождения располагается в правобережной части долины р. Кульдур (левого притока р. Биры).

Воды Кульдурского термального поля щелочные фторидно-хлоридно-кремниевые-гидрокарбонатные натриевые, слабоминерализован-

ные. Температура воды достигает 73°C. Имеющиеся данные замеров температур выхода термальной воды в скважинах позволяют наметить температурную зональность месторождения. Наиболее высокотемпературные воды (71–73°C) вскрываются скважинами 1-87 и 2-87 и представляют центральную зону месторождения. Скважины 3-87 и 3 промежуточной зоны на поверхности располагаются на удалении от центральных скважин всего в 20–30 м, но температура воды здесь уже существенно ниже (55–60°C). На флангах скважины (№ 5 и другие) вскрывают только теплые или холодные воды.

Пробы термальной воды были отобраны непосредственно из самих скважин. Отбор производился из скважин № 1-87, 3-87, 3, 5 и 4-51 (водоем возле скважины), которые вскрывают термальные воды Кульдурского месторождения. Кроме этого, были опробованы скважины № 10-1 и 10-4, вскрывающие холодные подземные воды Кульдурского района и р. Кульдур. Анализ проводился методом капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрии в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС и в лаборатории ИКАРП ДВО РАН. Методика анализа подробно описана в работе [6].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В термальных и холодных водах Кульдурского района алканы являются характерными компонентами, которые найдены во всех без исключения исследуемых водах в значительных относительных концентрациях (от 10 до 20 % от состава ОВ). Следует отметить, что для термальных вод (как термы континентальной части ДВ, так и полуострова Камчатка) характерны именно алканы и ароматические углеводороды. В холодных водах состав ОВ, как правило, другой. Здесь на первое место выходят явно биогенные компоненты – терпены, стероиды, карбоновые кислоты и их эфиры.

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}). $\sum C_{15}$, C_{17} , C_{19} – соединения, типичные для гидробионтов (планктонно-генные 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 типич-

ным для цианобактерий и при ярко выраженном пике свидетельствует о цианобактериальном происхождении. Индексы нечетности ОЕР, показывающие преобладание нечетных УВ над ближайшими четными в низкомолекулярной области и индекс СРІ – рассчитываемый как отношение суммы нечетных алканов к сумме четных в высокомолекулярной области, могут говорить о преобладающем источнике ОВ [1, 7]. Индексы ОЕР менее и более единицы говорят о доминирующем биогенном источнике ОВ, индекс СРІ более единицы 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, может свидетельствовать о глубокой преобразованности ОВ (в частности, в результате процессов термодиссоциации).

В исследуемых водах найдены алканы состава C_9-C_{35} , причем самые высокомолекулярные гомологи $C_{33}-C_{35}$ установлены только в наиболее высокотемпературной воде из скважины № 1-87. Здесь наблюдается преобладание высокомолекулярных алканов (табл.). Низкомолекулярные гомологи занимают небольшую долю. При этом при таком значительном преобладании высокомолекулярных гомологов в воде из скважины 1-87, индексы нечетности близки, либо равны единице. Это говорит о том, что алканы здесь образовались в результате химического ре-синтеза органических остатков, имевших первичное биогенное происхождение (преимущественно растительное, учитывая присутствия почти только высокомолекулярных гомологов). Сходный механизм образования установлен нами и в Анненских термальных водах [6].

В термальной воде из промежуточной зоны (пробы 2 и 3) наблюдается увеличение доли фитопланктонных и бактериальных гомологов. Индекс нечетности ОЕР₂₃ ниже единицы, что говорит о биогенном (бактериальном) происхождения этой части алканов здесь. Индексы ОЕР_{27, 29} выше единицы, что говорит о растительном происхождении высокомолекулярных алканов. Обращает на себя внимание увеличение доли гомологов состава $C_{10}-C_{14}$, причем увеличение идет в сторону от наиболее высокомолекулярных вод (проба 1 – 73°C) к наименее горячим, но еще термальным водам (проба 5 – 25°C). Причем наблюдается преобладание четных гомологов над нечетными. Как уже отмечалось, эта группа гомологов нехарактерна для живых организмов. Бактерии продуцируют

низкомолекулярные гомологи, но в основном только нечетные. Здесь же преобладают четные алканы. По-видимому, здесь обитают специфические термофилы, которые продуцируют как раз четные гомологи, причем эти микроорганизмы живут в преимущественно теплой воде,

о чем свидетельствует увеличение алканов C_{10} – C_{14} в теплой воде из скважина № 5. В этой скважине наблюдается значительное преобладание низкомолекулярных гомологов над высокомолекулярными, что также говорит в пользу бактериального происхождения алканов.

Таблица. Молекулярно-массовое распределение предельных углеводородов в подземных и поверхностных водах района Кульдурского геотермального месторождения

Критерии распределения	Термальные*					Холодные подземные**		р. Кульдур
	1	2	3	4	5	6	7	
C_{max}	C_{10}, C_{27}	C_{11}, C_{29}	C_{12}, C_{29}	C_{11}, C_{25}	C_{11}, C_{26}	C_{16}, C_{25}	$C_{16,21}, C_{25}$	C_{11}, C_{29}
$\sum n-C_{10}-C_{14}, \%$	6.3	28.6	29.6	41.7	59.1	12.9	5.4	44.7
нч/ч $C_{10}-C_{14}$	0.6	0.7	0.5	0.7	0.7	0.6	0.6	0.8
$\sum n-C_{15}, C_{17}, C_{19}, \%$ фитопланктон, водоросли	2.3	8.3	11.6	16.2	18.4	21.2	7.3	13.8
$\sum n-C_{16}, C_{20}-C_{24}, \%$ бактерии	17.4	17.5	20.8	21.1	14.5	31.3	39.2	10.5
$\sum n-C_{21}, C_{23}, C_{25} \%$ водоросли	14.4	10.4	9	12.23	3.4	13.04	30.6	6.8
н/в	0.2	1.1	1.3	2.6	10	2.3	0.7	2.3
нч/ч	1	1.1	0.7	1.1	1	1.2	1.3	1.2

Примечание: * 1 – скважина 1-87; 2 – скважина 3-87; 3 – скважина 3; 4 – термальный водоем возле скважины 4-51; 5 – скважина 5; ** 6 – скважина 10-1; 7 – скважина 10-4. н/в - отношение низкомолекулярных алканов (до $n-C_{22}$) к высокомолекулярным гомологам (от $n-C_{23}$); нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции. «–» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в пробе.

В холодных подземных водах (пробы 6 и 7) наблюдается преобладание среднемолекулярных гомологов (до 40 %), которые синтезируют преимущественно бактерии. Причем индексы $OER_{15,17}$ ниже единицы, что, по-видимому, говорит о преобладании бактерий, которые синтезируют среднемолекулярные четные гомологи. В р. Кульдур наблюдается доминирование короткоцепочечных УВ состава $C_{10}-C_{14}$ (до 45 %). Наличие здесь группы термофилов, характерных для скважин из промежуточной и фланговой зоны Кульдурского термального поля, представляется маловероятным, поскольку река горная, холодная. По-видимому, это связано с локальным загрязнением р. Кульдур, возможно, горючесмазочными материалами. О загрязнении говорит и наличие изобутиратов в р. Кульдур в составе ОВ, которые не синтезируются живыми организмами. Высокомолекулярные УВ здесь имеют растительное происхождение, на что указывают индексы нечетности OER_{29} и CPI , значение которых выше единицы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в термальных, холодных подземных и поверхностных водах Кульдурского

района установлены предельные УВ состава C_9 – C_{35} . В водах, имеющих разную температуру, наблюдаются различные механизмы образования алканов. В наиболее высокотемпературной воде из центральной зоны алканы образовались за счет химического ре-синтеза органических остатков растительного происхождения. В термальной воде из промежуточной и фланговой зон низкомолекулярные алканы образовались, вероятно, в результате бактериальной деятельности, а высокомолекулярные гомологи имеют растительное происхождение. В холодных подземных водах генезис алканов связан с бактериями, которые продуцируют, в основном, гомологи в средней молекулярной области, в отличие от термальной воды, где преобладают короткоцепочечные гомологи. В р. Кульдур высокомолекулярные УВ имеют растительный генезис, а короткоцепочечные гомологи, по-видимому, поступили в результате загрязнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаретова Л.А. Углеводороды в лагунном эстуарии татарского пролива // Известия ТИНРО. 2013. – Т. 172. – С. 196-207.
2. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотер-

мального месторождения // Тихоокеанская геология. 2015. – Т. 34. № 4. – С. 96-107.

3. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. 2014. – Т. 33. № 5. – С. 66-79.

4. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. 2017. № 4. – С. 372-380.

5. Потурай В.А. Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Известия ТПУ. 2014. – Т. 324. № 3. – С. 44-52.

6. Потурай В.А. Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. 2017. – Т. 36. № 4. – С. 109-119.

7. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1961. – V. 22. № 1. – P. 2-15.

DISTRIBUTION OF HYDROCARBONS IN UNDERGROUND AND SURFACE WATERS OF THE DISTRICT OF KULDUR GEOTHERMAL FIELD

Poturay V.A.

Institute for Complex Analysis of Regional Problems, ICARP FEB RAS, Birobidzhan, Russia, poturay85@yandex.ru

ABSTRACT: The paper presents the results of an investigation of the composition and distribution of hydrocarbons in the underground (hot and cold) and surface waters of the Kuldur geothermal field. Chromatomass-spectrometric method established alkanes of composition C₉–C₃₅. When considering the data obtained, it is established that alkanes have both biogenic and abiogenic and technogenic origin. In the most high-temperature waters, alkanes were formed as a result of chemical re-synthesis of organic residues. In warm and cold waters, hydrocarbons have both bacterial and vegetable origin. Part of the alkanes in the river Kuldur, apparently, anthropogenic genesis.