Алифатические углеводороды углекислых минеральных и азотных термальных вод Западного Забайкалья

Украинцев А.В., Плюснин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия, E-mail: ukraintsev87@bk.ru

АННОТАЦИЯ: В статье рассмотрено формирование состава органических веществ в зависимости от температуры и газового состава трещинно-жильных вод. Установлено, что практически всё органическое вещество в исследованных трещинно-жильных водах представлено алифатическими углеводородами. Выдвинуто предположение, что в интрузивных породах органическое вещество, находящееся в форме битума, под воздействием углекислого газа, повышенной температуры, приноса кислорода с потоками холодных вод постепенно окисляется. В результате этого увеличивается его растворимость в воде. Изменение форм миграции органических веществ оказывает воздействие на миграционную активность тяжелых металлов и редкоземельных элементов.

Aliphatic hydrocarbons in carbonic mineral and nitrogen thermal waters of Western Transbaikalia

Ukraintsev A.V., Plusnin A.M.

Federal state budgetary institution of science Geological Institute of Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, E-mail: ukraintsev87@bk.ru

ABSTRACT: The article considers the formation of the composition of organic substances depending on the temperature and gas composition of fractured-vein waters. It has been established that almost all organic matter in the studied fissure-vein waters is represented by aliphatic hydrocarbons. It has been suggested that in intrusive rocks the organic matter in the form of bitumen, under the influence of carbon dioxide, elevated temperature, the supply of oxygen with streams of cold water is gradually oxidized. As a result, its solubility in water increases. The change in the forms of migration of organic substances affects the migration activity of heavy metals and rare earth elements.

ВВЕДЕНИЕ

До сих пор еще слабо изучены геохимические особенности органических веществ, растворенных в подземных водах. Между тем эта информация важна для выяснения условий формирования различных типов подземных вод, определения миграционной способности микрокомпонентов и др. Состав углеводородов в минеральных водах формируется под воздействием многих факторов, как биогенной, так и абиогенной природы. Накопление некоторых органических соединений происходит под воздействием повышенной температуры, является следствием глубинных процессов с участием сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O [1]. На формирование состава растворенной органики существенное влияние оказывает взаимодействие с поверхностными водами. Установлено, что в большинстве случаев органические соединения в минеральных и термальных водах представлены алифатическими углеводородами [2].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Нами был изучен состав органических веществ в минеральных водах ряда источников Западного Забайкалья. В пределах Витимского плоскогорья нами исследованы холодные мине-

ральные воды, разгружающиеся в Марактинском, Хульском, Погромнинском, Хуретинском и Романовском источниках. На этой территории выделяется несколько крупных вулканических центров, каждый из которых представляет собой щитовой вулкан, действовавший в определенных интервалах времени. Лавы растекались от вулканических центров и образовали единый вулканический покров, возраст которого 14,3-0,6 млн. лет. Он занимает площадь около 5000 км², общий объем вулканических пород превышает 1500 км³ [3]. Важной, в гидрогеологическом отношении, особенностью исследуемой территории является широкое распространение разрывных нарушений. В связи с сейсмической активностью региона, многие разрывные нарушения многократно подновлялись в четвертичное время и открыты для проникновения газов и воды. На территории проявлена многолетняя мерзлота.

В пределах Тункинской впадины нами были изучены воды Аршанского месторождения углекислых вод, углекислые воды местности «Вышка», термальные воды «Ниловой Пустыни». Минеральные источники этой территории приурочены к Тункинскому сбросу и связаны с зоной дробления кристаллических известняков протерозойского возраста.

Также нами изучен состав органических соединений в водах двух термальных источников Прибайкалья: Горячинский и Золотой ключ. Изученная нами группа термальных вод представляет широко распространенный в регионе тип азотных трещинно-жильных вод. Этот тип вод формирует ресурсы и химический состав вод в пределах интрузивных кристаллических пород. Это их объединяет с углекислыми водами Витимского плоскогорья и в целом Забайкалья [7].

Для определения состава растворенных углеводов нами была разработана методика, основанная на концентрировании методом твердофазной экстракции с газовым хромато-масс-спектрометрическим окончанием. С помощью специально разработанной портативной установки экстракция производилась непосредственно вблизи источников, сразу после отбора пробы [4]. Это позволило зафиксировать именно тот состав растворенного органического вещества, который присутствует непосредственно на выходе минерального источника. В концентрирующей установке используются патроны с универсальным сорбентом Strata C18-E (Phenomenex) на основе силикагеля с химически привитыми функциональными группами. Данный сорбент способен извлекать из водных растворов широкий спектр органических соединений. Через патрон с сорбентом пропускается 100 мл предварительно профильтрованной анализируемой воды. Для поддержания стабильной скорости потока используется ручной вакуумный насос и ресивер, представляющий собой стеклянную колбу, объемом 1 л. Разряжение порядка 0,9-0,95 атм. позволяет поддерживать скорость потока воды 1 мл/мин. В качестве растворителя для кондиционирования (подготовки) патрона и экстракции аналита используется ацетонитрил. При элюировании через сорбент пропускается 1 мл ацетонитрила, концентрат органических соединений собирается в специальные стеклянные флаконы, объемом 1,2 мл, в которых пробы могут храниться до проведения анализа. Методика позволяет концентрировать органические вещества в 100 раз. Упаривание полученной пробы на водяной бане может дополнительно повысить коэффициент концентрации до 1000. Состав органических веществ в концентрате определяется методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Анализ полученных нами образцов проводился в Институте катализа СО РАН с использованием имеющегося в этом институте банка данных органических веществ и стандартных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных работ в 14 пробах было определено относительное содержание 58 различных углеводородных соединений. Общее содержание органических веществ составляет от 3 до 13 мг/л. Выявленные органические вещества сгруппированы в 12 классов (табл. 1). Углеводороды в водах исследуемых минеральных источников практически полностью представлены алифатическими соединениями. Небольшое относительное содержание фенолов было обнаружено лишь в отдельных водопроявлениях.

Основной формой нахождения углеводов во всех пробах являются простые эфиры. Эти соединения являются основными формами миграции органики и в азотных гидротермальных системах [5]. Это вполне объясняется их химическими свойствами, они хорошо растворимы даже в холодной воде. Установлены высокие содержания спиртов, которые представлены веществами с различной молекулярной массой. Относительно повышенными содержаниями в водах характеризуются алканы, несмотря на их низкую растворимость в воде. Их значимые количества обнаружены во всех типах вод.

Наиболее высокие относительные содержания алканов и алкенов были зафиксированы в углекислых водах Тункинской впадины, вскрытых скважинами. Нами ранее сделано предположение, что растворимость этих соединений возрастает под воздействием углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии [6].

Окислительное воздействие сверх критического флюида углекислого газа проявляется также в повышении доли спиртов в углекислых водах этой области.

На Витимском плоскогорье источники углекислых вод холодные, имеют температуру 3-6 °С в естественных выходах. Мерзлота выполняет роль экрана, препятствующего проникновению воды в недра. Поэтому углекислота смешивается с водой вблизи поверхности, когда из флюида она уже переходит в газообразное состояние и теряет растворенные углеводороды в нижележащих горизонтах. Поэтому здесь в родниках мы не наблюдаем алкенов, за исключением Романовского источника. Органические кислоты, вероятно, образуются вблизи поверхности при окислении органических веществ кислородом воздуха, поэтому мы наблюдаем их повышенные содержания в минеральных источниках Витимского плоскогорья [6].

Азотные термальные воды характеризуются высоким содержанием эфиров, спиртов и алканов. Но в отличие от термальных углекислых вод в них не обнаружено алкенов.

Таблица 1. Углеводороды, обнаруженные в углекислых и азотных минеральных водах, %

Тип вод	Водопункт	Эфиры	Сложные эфиры	Спирты	Алканы	Гликоли	Органич. кислоты	Альдегиды	Терпены	Фенолы	Алкены	Амиды	Эфирные масла	Не опред. вещества
Углекислые холодные	Ист. Хульский	87,16	2,25	8,31	0,37	0	0,34	0,59	0	0	0	0	0	0,99
	Ист. Хуретинский	55,94	7,42	11,22	11,41	4,6	2,55	0,72	0	0,36	0	0	0	5,79
	Ист. Романовский	73,56	7,61	11,07	4,49	0	0	0	0,56	0	1,87	0	0	0,83
	Ист. Погромнинский	85,96	1,14	10,36	0,64	0	0,2	0	0	0	0	0	0	1,69
Углекислые горячие	Скв. "Саяны"	66,95	0	14,96	11,17	0	0	0,35	0	0	3,41	0	0	3,18
	Скв. "Аршан"	64,05	0,75	17,04	8,7	0	0	0,43	0	0	4,37	0	0	4,66
	Скв "Вышка"	65,42	0,86	17,52	9,87	0	0	0,6	0	0	4,48	0	0	1,22
Азотные термальные	Ист. Золотой ключ	69,56	3,31	13,3	2,85	0,32	0	0	0,17	0	0	7,64	2,21	0,64
	Скв. "Горячинск"	71,96	4,29	12,99	7,18	0	0	0	0	0	0	2,09	1,52	0
	Скв. "Нилова Пустынь"	84,2	1,93	10,18	1,55	0	0	0,7	0	0	0	0	0,35	1,09

Общим для углекислых и азотных термальных вод является отсутствие органических кислот, которые образуются вблизи поверхности под воздействием кислорода воздуха. Детальный анализ группы простых эфиров показал подавляющее преобладание эфиров диэтиленгликоля (табл. 2). Среди этой группы доминирует бутиловый эфир диэтиленгликоля. Его содержание во всех проанализированных пробах, как правило, более 50%. Максимальные концентрации характерны для холодных углекислых вод, затем следуют термальные углекислые и, наконец, азотные термы. Исключение составляет только Хуретинский углекислый источник. Здесь содержание этого эфира минимальное, составляет всего 19,96%. Этот источник отличается от других родников Витимского плоскогорья непостоянством существования. Бывали годы, когда в родниковой воронке не было воды, а наблюдалось выделение сухого газа. В настоящее время на месте родниковой воронки выкопана яма, в которую с окружающей территории весной стекает талая вода.

По нашим представлениям, бутиловый эфир диэтиленгликоля является начальной фазой преобразования органического вещества, выделяемого из горных пород водами. Вероятно, в основной массе в породах органическое вещество присутствует в виде битума, где органическое вещество присутствует в основном в восстановленной форме. Эта форма существования органического вещества плохо растворяется в воде. Поэтому мы наблюдаем низ-

кие содержания алканов в водах. Затем, под воздействием газов воды, органика начинает окисляться с образованием спиртов и эфиров. Бутиловый эфир диэтиленгликоля, несмотря на большой молекулярный вес, уже способен хорошо мигрировать в водах. Далее процесс окислительного разложения органических веществ происходит с образованием других эфиров, в молекулах которых растет относительное количество кислорода (табл. 2). В первую очередь образуются низкомолекулярные эфиры диэтиленгликоля, поэтому мы наблюдаем их относительно высокие содержания. Затем образуются альдегиды, сложные эфиры и др.

Наиболее интенсивно процесс преобразования гуминового вещества идет под воздействием температуры, поэтому мы наблюдаем закономерный рост содержания эфиров с относительно высоким содержанием в молекулах кислорода от холодных углекислых, к теплым углекислым и азотным термальным водам (табл.2).

Для установления корреляционной зависимости между растворенными компонентами нами выполнен факторный анализ выборки, составленной из проб отобранных в рассматриваемых водных объектах и проанализированных на содержание органических веществ и микрокомпонентов. Был применен многомерный анализ методом главных компонент, модификация варимакс. Результаты факторного анализа представлены в таблице 3.

Таблица 2. Распределение простых эфиров по группам с различным количеством кислорода в молекулах

Тип вод	Название	Бутиловый эфир диэтилен-гликоля (11% O)	Эфиры тетра-этилен-гликоля (16,1% O)	Эфиры три-этилен-гликоля (16,7% O)	Эфиры ди-этилен-гликоля (17,6% O)	Эфиры этилен-гликоля (20% O)
Углекислые холодные	Хульский	79.62	0	0	7.54	0
	Погромнинский	78.64	0	0	7.32	0
	Хуретинский	19.96	0	20.03	15.95	0
	Романовский	67.73	0	1.44	4.39	0
Углекислые горячие	"Саяны"	62.21	0	0	2.83	1.91
	"Аршан"	60.18	0	0	1.73	2.14
	"Вышка" углекислый	60.36	0	0	2.42	2.64
Азотные термальные	Золотой ключ	51.19	0	0	5.19	13.18
	"Горячинск"	52.34	0	1.63	6.43	11.56
	"Нилова Пустынь"	42.07	4.68	11.42	14.87	11.16

Таблица 3. Ассоциации элементов выявленные в результате проведения факторного анализа

Наименование фактора	Ассоциация элементов	Вес, %
Биотический	Терпены, Cd, Sn, Mn, Co, Ni, Fe, Mg, Zn, Y	26,2
Процесс окислительного разложения	Эфир диэтиленгликоля, эфир триэтиленгликоля, двухатомные спирты, карбоновые кислоты, Ce, Pr, Nd, Sm, -K, -Sr	21,8
Воздействие температуры	Эфиры этиленгликоля, эфиры тетраэтиленгликоля, Ti, V, Cr, Cu, Se, Mo, Cs, La, W, Pb, Th	18,4

В первом факторе выделилась ассоциация, включающая в свой состав терпены. Эти углеводороды обнаружены в Романовском углекислом источнике и в азотных термах

Золотой Ключ. Терпены представляют собой продукты биосинтеза, общая формула $(C_5H_8)_n$. Эти вещества содержатся в тканях растений и животных. Они в целом плохо растворимы в воде, возможно, их повышенные концентрации связаны с деятельностью микроорганизмов, активность которых возрастает в приповерхностных условиях. Бактериальные маты присутствуют в местах разгрузки обоих источников. Во втором факторе объединились наиболее окисленные углеводороды и легкие редкие земли. Возможно, этот фактор связан с окислением органических веществ при разбавлении трещинно-жильных вод в приповерхностных условиях, окислением органики воздухом и окислительным воздействием потока углекислого газа. В результате окислительных процессов, вероятно, создается относительно более кислая среда, образуются комплексные органо-минеральные соединения, что приводит к активизации миграции легких редкоземельных элементов. Ассоциация параметров третьего фактора связана с воздействием повышения температуры. Эта ассоциация в основном проявляется в азотных термальных водах и горячих углекислых водах. Входящие в ассоциацию микроэлементы

Se, Mo, W активно мигрируют в анионной форме в щелочных условиях, их повышенные содержания характерны для термальных вод региона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изученных азотных термальных и углекислых горячих и холодных минеральных водах Забайкалья установлено 3-13 мг/л растворенных органических веществ, которые поступают в трещинно-жильные воды из горных пород. Под воздействием газов, воды углеводороды окисляются с образованием эфиров, спиртов, карбоновых кислот. В наиболее высоких концентрациях, несмотря на большой молекулярный вес, в изученных водах присутствует бутиловый эфир диэтиленгликоля. На содержание и химический состав органических веществ оказывают влияние их синтез в результате протекания микробиологических процессов, окисление в приповерхностных условиях и термическое разложение органических веществ в недрах.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3, частично по проекту РФФИ № 18-45-030003\18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, В.Ю. Формирование органического химического состава углекислых минеральных вод Ессентукского и Нагутского месторождений // Разведка и охрана недр. – 2014. – № 5. – С. 47-51.
2. Потурай, В.А. Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Известия ТПУ. Серия химия. – 2014. – Т. 324, № 3. – С. 44-52.
3. Рассказов С.В., Логачев Н.А., Бранд И.С., Иванов А.В. Геохронология и геодинамика позднего кайнозоя. – Новосибирск: Наука, 2000. – 288 с.
4. Украинцев А.В., Плюснин А.М. Применение метода твердофазной экстракции для анализа состава растворенных органических веществ в углекислых минеральных водах // Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике: Материалы V всероссийской молодежной научной конференции. – Улан-Удэ, 2019. – С. 90-92.
5. Потурай, В.А. Органическое вещество в поверхностных и подземных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. – 2017. – №4. – С. 372-380.
6. Плюснин А.М, Украинцев А.В., Чернявский М.К. Органическое вещество в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Восточного Саяна // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы Всерос. конф. с междунар. участием 20-25 августа 2018 г., г. Чита (ИПРЭК СО РАН, ИНГГ СО РАН, ЗабГУ) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С.68-71.
7. Плюснин А.М. Геологические условия формирования углекислых минеральных вод Витимского плоскогорья. // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы Всерос. конф. с междунар. участием 17-23 августа 2020 г., г. Улан-Удэ (ГИН СО РАН) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020.