Изменчивость состава органических соединений в Кульдурских термальных водах

Потурай В.А.

Институт комплексного анализа региональных проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук, Биробиджан, Россия, E-mail: poturay85@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: В Кульдурских термальных водах установлено 118 органических соединений средней летучести. Характерными компонентами являются алканы и ароматические углеводороды. Изменчивость состава органического вещества во времени чрезвычайно велика и значительно превосходит изменчивость неорганических компонентов (исключение представляют только алканы). Наиболее разнообразный состав органических соединений выявлен в пробах термальной воды, отобранных из центральной зоны месторождения в 2013 году. С приближением к флангам вариации состава органического вещества уменьшаются.

Variability of the composition of organic compounds in Kuldur thermal waters

Poturay V.A.

Institute for complex analysis of regional problems FEB RAS, Birobidzhan, Russia, e-mail: poturay85@yandex.ru

ANNOTATION: 118 organic compounds of medium volatility were found in the Kuldur thermal waters. Typical components are alkanes and aromatic hydrocarbons. The variability of the composition of organic matter over time is extremely large and significantly exceeds the variability of inorganic components (only alkanes are an exception). The most diverse composition of organic compounds was found in thermal water samples taken from the central zone of the field in 2013. With approach to the flanks, variations in the composition of organic matter decrease.

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество в гидротермальных системах – неотъемлемый компонент, влияющий на все процессы, протекающие в системе «вода–порода–газ–органическое вещество». Вместе с тем индивидуальный состав органических соединений не стабилен, зависит от многих факторов и очень сильно меняется с течением времени [13, 14]. Кроме этого, органическое вещество в разных типах природных вод в целом и в разных типах гидротермальных систем, в частности, также сильно различается. В поверхностных и холодных подземных водах с невысокими температурами, нейтральными значениями pH и обилием «жизни» органическое вещество имеет разнообразный состав, преимущественно биогенного генезиса (т.е. синтезированного живыми организмами или при их непосредственном участии). В таких водах преобладают соединения, широко продуцирующиеся в биосфере – стероиды, терпены, карбоновые кислоты и их эфиры и др. [7, 9, 11, 15, 16].

В термальных водах, обладающих высокими температурами и давлением, органическое вещество имеет более бедный состав, часть которого могла образоваться в результате термогенного синтеза. Среди них преобладают простые углеводороды, а явно биогенные компоненты имеют подчиненное значение [8]. Такое различие наблюдается также и в термальных водах с разной температурой воды. Например, Тумнинские термы (46°C), содержат более раз-

нообразный состав органического вещества биогенного происхождения, по сравнению с конденсатом пароводяной смеси из скважины № 4Е Мутновского геотермального месторождения, с температурой на выходе 175°C [4, 12]. В пределах континентальной части Дальнего Востока одно из наиболее мощных и высокотемпературных геотермальных месторождений – Кульдурское, которое разведано несколькими десятками скважин, имеющих различную температуру воды (от 25 до 73°C). Это дает возможность оценить различие в составе органического вещества в термальных водах с разной температурой.

Нами накоплен достаточно обширный фактический материал по составу органических соединений средней летучести в Кульдурских термах, полученный в ходе экспедиционных работ в период с 2007 по 2013 гг. [3, 5], который позволяет проследить изменение состава органического вещества как во времени, так и в пространстве (между скважинами с разной температурой воды). В связи с этим, целью настоящей работы является изучение временных и пространственных вариаций содержаний органических соединений.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ

Кульдурское месторождение термальных вод находится в пределах Турано-Буреинской области азотных терм. Кульдурские источники выходят в центральной части Пионерского гранитного массива и приурочены к зоне Меридионального разлома на участке пересечения с

оперяющим его нарушением северо-восточного направления [6]. Наряду с Кульдурским месторождением в районе выделяется и ряд других термопроявлений, которые приурочены к

Кульдуро-Быссинской термальной линии, вытянутой в субмеридиональном направлении на протяжении около 400 километров (рис. 1) [1].

Рис. 1. Обзорная карта-схема с местоположением выходов термальных вод Кульдурско-Быссинской линии и схематическая геологическая карта-врезка Кульдурского района, по [2]: 1 – четвертичные аллювиальные отложения; 2 – позднемеловые интрузии: лейкогранит-порфиры, гранит-порфиры, граниты (хингано-олонойский комплекс); 3 – верхнемеловые отложения: обманьская свита – игнимбриды риолитов и трахириолитов, туффиты; 4 – нижнемеловые отложения: станолитская свита – лавы, лавобрекчии и туфы андезитов, андезибазальты, трахиандезибазальты, базальты, дациты, туффиты; 5–6 – средне-позднекаменноугольные интрузии: тырмо-буреинский комплекс – гранодиориты, граниты роговообманково-биотитовые порфиroidные, кварцевые диориты (5) и габбро, диориты (6); 7 – нижние и средние девонские отложения: песчаники, алевролиты, гравелиты, линзы известняков; 8 – ордовикские интрузии: Биробиджанский комплекс – граниты, лейкограниты двуслюдяные, гранодиориты; 9 – разрывные нарушения; 10 – термальные источники: Кульдурские (1), Тырминские (2), Ульминские (3), Быссинские (4); 11 – Кульдурско-Быссинская термальная линия

В соответствии со структурно-гидрогеологическим районированием Хабаровского края и сопредельных территорий, район месторождения относится к Туранскому гидрогеологическому массиву Селемджа-Буреинской группы гидрогеологических массивов, входящих в состав Амуро-Охотской гидрогеологической складчатой области. Кульдурские термы представляют собой типичные напорные трещинно-жильные воды, поднимающиеся из глубин порядка 2–3 км. Их формирование происходит за счет инфильтрационных вод атмосферного происхождения, а нагревание обусловлено эффектом нормального геотермического градиента [1, 6]. Воды Кульдурского термального поля щелочные фторидно-хлоридно-кремниевые-гидрокарбонатные натриевые, слабоминерализованные.

Пробы воды для определения качественного состава среднелетучих органических соединений отбирали в бутылки из темного стекла непосредственно из скважин. Концентрат органиче-

ских соединений получали методом твердофазной экстракции. Качественный анализ органических соединений проводили на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP 2010S в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций (КЦЭМП), аналитик – В.Л. Рапопорт. Были получены хроматограммы полного ионного тока (ПИТ). Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача). Сравнение проводилось с библиотечной (NIST, EPA) и собственной базой данных. Более подробно используемую методику можно посмотреть в [3, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Имеющиеся данные замеров температур выхода термальной воды в скважинах Кульдурского поля позволяют наметить температурную зональность. Наиболее высокотемпературные

воды (71–73°C) вскрываются скважинами 1-87 и 2-87. Эти скважины характеризуются не только наивысшей температурой, но и наибольшим дебитом, что позволяет рассматривать эту часть месторождения как его центральную зону, совпадающую с областью максимальной разгрузки терм. Скважины 3-87 и 3 располагаются на удалении от центральных скважин всего в 20–30 м, температура воды (55–60°C) и дебит здесь уже существенно ниже. На основе этих показателей данная часть месторождения рассматривается как промежуточная зона. На флангах скважины (№ 5 и другие) вскрывают только теплые или холодные воды. Пробы термальной воды для изучения органического вещества отбирались в течение четырех лет – в июле 2007, октябре 2008, сентябре 2011 и октябре 2013 гг. Наиболее полными являлись выборки 2008 и 2011 годов, представляющие скважины – 1-87, 3 и 5. Эти данные позволили рассмотреть распределение органического вещества в пространстве поля по выделенным температурным зонам (центральной, промежуточной и фланговой). Дополнительно в 2007 и 2013 годах выполнены анализы из скважины 1-87 в центральной части поля. На основе этих материалов проведена оценка вариаций состава органического вещества во времени. Всего в культурских термах обнаружено 118 органических соединений 17 гомологических рядов. Характерными органическими соединениями в воде из центральной зоны являются алканы и ароматические углеводороды. Также здесь найдены карбоновые кислоты, альдегиды, эфиры и терпены. Наиболее разнообразный состав в воде из промежуточной и фланговой зон. Кроме вышеуказанных компонентов обнаружены моноглицериды, изопреноиды и др. Соединения этих рядов, а также карбоновые кислоты и их эфиры, которые достигают здесь максимальных содержаний, широко представлены в биосфере и имеют, вероятно, биогенное происхождение [15, 16]. Наиболее высокими **временными** вариациями характеризуются термы из центральной скважины 1-87, где встречены соединения, принадлежащие 14 гомологическим рядам. Здесь относительно устойчивые содержания демонстрируют только алканы и ароматические углеводороды. Наблюдается резкое отличие между данными 2007, 2008 и 2011, 2013 годов. Причем наиболее разнообразный состав воды наблюдается в 2013 году. Здесь, наряду с предельными и ароматическими углеводородами также обнаружены карбоновые кислоты, терпены, эфиры, изоалканы, альдегиды, стероиды, амины, кетоны, хиноны и спирты. Соединения этих рядов

типичны для биосферы и имеют, вероятно, биогенный генезис. Принимая во внимание, что такое отличие и разнообразие состава органического вещества достигается компонентами явно биогенного происхождения, характерными и для воды из фланговой зоны месторождения и для поверхностных вод [5, 9, 11] можно предположить, что источником их поступления послужили микроорганизмы и их деятельность, возможно за счет увеличения их численности в скважине.

Несколько меньшие вариации состава органического вещества установлены в термальных водах из промежуточной зоны (скважина 3). В них за 3 года – с 2008 до 2011 – не произошло резких изменений. Алканы и ароматические углеводороды в небольших количествах присутствуют в обеих пробах, но их концентрации заметно снижаются. В воде из скважины 5 (фланговая зона) также наблюдаются определенные вариации в составе органического вещества по данным 2008 и 2011 годов. Стабильные относительные содержания наблюдаются только у алканов и карбоновых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В культурских термальных водах установлено 118 органических соединения 17 гомологических рядов, из них 98 соединений 14 рядов найдены в зоне максимальной разгрузки терм (скважина 1-87). Намечается слабо проявленная гидрогеохимическая зональность: характерными органическими соединениями, установленными в водах центральной зоны Культурского поля являются алканы и ароматические углеводороды. Для органического вещества, определенного в водах промежуточной и фланговой зон Культурского месторождения типичны соединения явно биогенного генезиса – это карбоновые кислоты и их эфиры, моноглицериды и стероиды характерные для поверхностных вод.

Изменчивость состава органического вещества в растворах Культурского поля во времени чрезвычайно велика (исключение представляют только алканы). Наблюдается значительное отличие по данным 2007, 2008 гг. и 2011, 2013 гг., причем наиболее разнообразный состав органического вещества в термах из центральной зоны месторождения наблюдается в 2013 году. Учитывая биогенное происхождение компонентов, установленных только в пробах 2011 и 2013 годах, можно предположить, что такое разнообразие появилось вследствие микробиологической деятельности. С удалением от центральной зоны вариации состава органического вещества уменьшаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. «Геоминвод». М., 1968. – 119 с.
2. Васькин А.Ф., Шаруева Л.И. Геологическая карта ЕАО, 2003 г. [электронный ресурс] // Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского [Офиц. сайт]. URL: http://www.vsegei.ru/ru/info/gisatlas/dvfo/evreyskaya_obl/geol_1000.jpg.
3. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 4. – С. 96–107.
4. 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.
5. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Л. Особенности химического состава вод Кульдурского термального поля // Региональные проблемы. – 2009. – № 12. – С. 20–25.
6. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 5. – С. 66–79.
7. Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А., и др. Состав органического вещества воды, взвеси и донных осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море) // Океанология. – 2011. – Т. 51. – № 6. – С. 1020–1029.
8. Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 6–16.
9. Потурай В.А. Органическое вещество в поверхностных водах районов геотермальных месторождений Дальнего Востока (экологический аспект) // Региональные проблемы. – 2015. – Т. 18. – № 2. – С. 57–62.
10. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. – 2017. – № 4. – С. 372–380.
11. Потурай В.А. Органическое вещество в холодных подземных водах районов азотных терм Приамурья // Региональные проблемы. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 59–66.
12. Потурай В.А., Строчинская С.С., Компаниченко В.Н. Комплексная биогеохимическая характеристика термальных вод Тумнинского месторождения // Региональные проблемы. – 2018. – Т. 21. – № 1. – С. 22–30.
13. Шве́ц В.М. Водорастворенные органические вещества и оценка их влияния на качество питьевых подземных вод // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2016. – № 1. – С. 43–49.
14. Шве́ц В.М., Кирюхин В.К. Органические вещества в минеральных лечебных водах // Бюл. МОИП. Отделение геологии. – 1974. – Т. 6. – С. 83–96.
15. Hunt J.M. Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1979. – 617 p.
16. Shorland F.B. Occurrence of fatty acids with uneven-numbered carbon atoms in natural fats // Nature. – 1954. – № 174. – P. 603.