

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ, ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТЯНОЙ ПЛОЩАДКИ КАЛЬДЕРЫ УЗОН (Камчатка)

Н.Л. Добрецов^{1,9}, Е.В. Лазарева², С.М. Жмодик^{2,9}, А.В. Брянская³, В.В. Морозова⁴,
Н.В. Тикунова⁴, С.Е. Пельтек³, Г.А. Карпов⁵, О.П. Таран⁶, О.Л. Огородникова⁶,
И.С. Кириченко², А.С. Розанов³, И.В. Бабкин⁴, О.В. Шуваева⁷, Е.П. Чебыкин⁸

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

³ Институт цитологии и генетики СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 10, Россия

⁴ Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 8, Россия

⁵ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9, Россия

⁶ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, Россия

⁷ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия

⁸ Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия

⁹ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Охарактеризованы геологические, геохимические и микробиологические особенности нефти и участка гидротермального нефтепроявления кальдеры Узон. Методом ICP-MS определено содержание широкого спектра элементов в узонской нефти, нефтяных растворах и гидротермах.

Основные термальные проявления кальдеры Узон контролируются тремя направлениями разрывных нарушений, главным из которых является субширотная магмопроводящая зона между вулканами Кихпинич и Тауншиц, насыщенная округлыми каналами просачивания растворов. Нефтяная площадка расположена на периферии горячего участка Восточного термального поля, характеризующегося наиболее высокой парогазовой активностью.

На диаграмме Eh—pH точки, отражающие состав растворов кальдеры Узон, образуют области и тренды, хорошо сопоставляющиеся с границами устойчивости форм серы и железа. В пределах Нефтяной площадки установлен значительный разброс температуры и Eh-pH параметров поровых растворов. Геохимические особенности растворов Нефтяной площадки в целом близки к другим растворам кальдеры Узон. Различия заключаются в соотношениях сульфид-иона и сульфат-иона, которые возникают при смешении растворов натриево-хлоридного состава, приходящих из глубины и формирующихся при окислении сульфидосодержащего вещества. Содержания S, As и Hg в нефти Узона превышают средние содержания в земной коре.

Геохимические особенности нефти и растворов характеризуются близкими содержаниями В, S, Cl, As, Se, Br, Cd, I, Hg и Pb. Концентрации Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Nb, Sn в нефти и растворе различаются наиболее сильно.

В пробах вещества из источников и закопшек Восточного термального поля методами 16S рРНК библиотек и пиросеквенирования определен состав архей. Их доля в исследованных микробных сообществах кальдеры Узон различна — от 2 до более 70 % от общего числа выявленных последовательностей. Во всех пробах, кроме одной, присутствует в значительном количестве тип *Crenarchaeota*. В четырех пробах большим числом последовательностей представлен тип *Euryarchaeota*, к которому относятся метанобразующие археи, экстремальные галофилы и некоторые экстремальные термофилы.

Комплекс проведенных геологических, минералого-геохимических, микробиологических и физико-химических исследований нефтяных проявлений в кальдере Узон свидетельствует о характерных отличительных особенностях нефти и сложности ее формирования.

Гидротермальная нефть, кальдера Узон, гидрогеохимия, археи, Камчатка.

GEOLOGICAL, HYDROGEOCHEMICAL, AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE "OIL SITE" OF THE UZON CALDERA (*Kamchatka*)

N.L. Dobretsov, E.V. Lazareva, S.M. Zhmodik, A.V. Bryanskaya, V.V. Morozova, N.V. Tikunova, S.E. Peltek, G.A. Karpov, O.P. Taran, O.L. Ogorodnikova, I.S. Kirichenko, A.S. Rozanov, I.V. Babkin, O.V. Shuvaeva, and E.P. Chebykin

This study used geological, geochemical, and microbiological data to examine the Uzon oils and conditions within the Uzon caldera. The trace-element compositions of crude oils and solutions from boreholes and hydrothermal springs were determined by ICP MS.

The majority of hydrothermal manifestations within the Uzon caldera are controlled by three trends of faults. The major fault zone, trending nearly E–W is located between Kikhpinych and Taunshits volcanoes. It acts as a magma conduit and hosts numerous oval-shaped hydrothermal vents. The oil site is situated on the periphery of the hottest area of highest hydrothermal activity within the Eastern thermal field.

On the Eh–pH diagram, most solutions of the Uzon caldera define distinct fields and trends which correlate with the stability fields for sulfur and iron. The oil site is characterized by very wide variations in temperature and Eh–pH parameters of pore solutions. The geochemical signatures of the solutions at this site are broadly similar to those from other areas of the Uzon caldera but differ in their sulfide ion and sulfate ion concentrations. These differences can be explained by mixing of deep chloride-sodium hydrothermal solutions and solutions produced during surface oxidation of sulfide-containing material. With respect to the average continental crust, the Uzon oil is enriched in S, As, and Hg.

The crude oil and solutions have broadly similar concentrations of B, S, Cl, As, Se, Br, Cd, I, Hg, and Pb and highly variable concentrations of Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Nb, and Sn.

The community structure of archaeal assemblages in springs and test pits at the Eastern thermal field was analyzed by 16S rRNA library and pyrosequencing methods. It was found that the proportion of archaea in the microbial communities of the Uzon caldera ranges from 2 to over 70% of the total sequences identified. *Crenarchaeota* were found in large proportions in all samples except one. The majority of the sequences in four samples were affiliated with *Euryarchaeota*, which comprise methanogenic archaea, extreme halophiles, and some extreme thermophiles.

The results of geological, mineralogical-geochemical, microbiological and physicochemical studies of oil seeps in the Uzon caldera reveal distinctive geochemical characteristics of crude oil and the complexity of oil formation.

Hydrothermal oil, Uzon caldera, hydrogeochemistry, Archaea, Kamchatka

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известно достаточно много мест, в которых установлены гидротермальные нефтиды, т.е. обнаружены естественные выходы нефти и битумоидов, связанные с активными гидротермальными полями.

На рис. 1 приведены описанные в литературе выходы гидротермальных нефтидов, которые по геодинамическому положению можно разделить на три группы:

1—7 — связанные с системой спрединга (срединно-океанические хребты), большая часть из которых относится к быстроспрединговой системе Тихого океана, а именно (1) — Восточно-Тихоокеанское поднятие 13° с.ш. [Brault et al., 1988]; (2) и (3) — продолжение Восточно-Тихоокеанского поднятия в Калифорнийском заливе в (2) бассейне Гуаймас [Didyk, Simoneit, 1989; Schoell et al., 1990], и (3) геотермальной системе Соленого моря [Svensen et al., 2007]; (4) хр. Горда, трог Эксканаба [Simoneit et al., 1997]; (5) хр. Хуан де Фука, Центральный рифт [Rushdi, Simoneit, 2002]; (6) оз. Чапала (рифт Ситала, Мексика) [Zárate-del Valle, Simoneit, 2005; Zárate-del Valle et al., 2006]; (7) Срединно-Атлантический хребет 36° с.ш., поле Рейнбоу — единственное пока место в медленно-спрединговых хребтах [Simoneit et al., 2004].

8—10, 15, 17 — связанные с рифтами, обусловленными мантийными плюмами, а именно (8) Конго, рифт и оз. Танганьика, мыс Каламба [Simoneit et al., 2000]; Красное море, впадины Кебрит и Шабан (9) [Michaelis et al., 1990]; (10) США, Йеллоустонский парк, Рейнбоу и Кальцитовые ручьи [Clifton et al., 1990]; (15) Турция, Денизли, гидротермальная система в грабене Буюк-Мендерес [Gürgey et al., 2007], а также (17) оз. Байкал [Конторович и др., 2007].

11—14, 16 — островные дуги и окраинные моря, а именно (11) Новая Зеландия, источники Нгава [Weston, Woolhouse, 1987] и Вайотапу [Czochanska et al., 1986]; (12) Япония, кальдера Вакаико, [Yamanaka et al., 2000]; (13) Россия, Камчатка, Кальдера Узон [Бескровный, Лебедев, 1971; Калинин, 1975; Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011; Фурсенко и др., 2014]; (14) Южно-Шетландская дуга, пролив Брэнсфилд, Антарктида [Brault, Simoneit, 1990]; (16) Андаманское окраинное море, Индийский океан [Venkatesan et al., 2003].

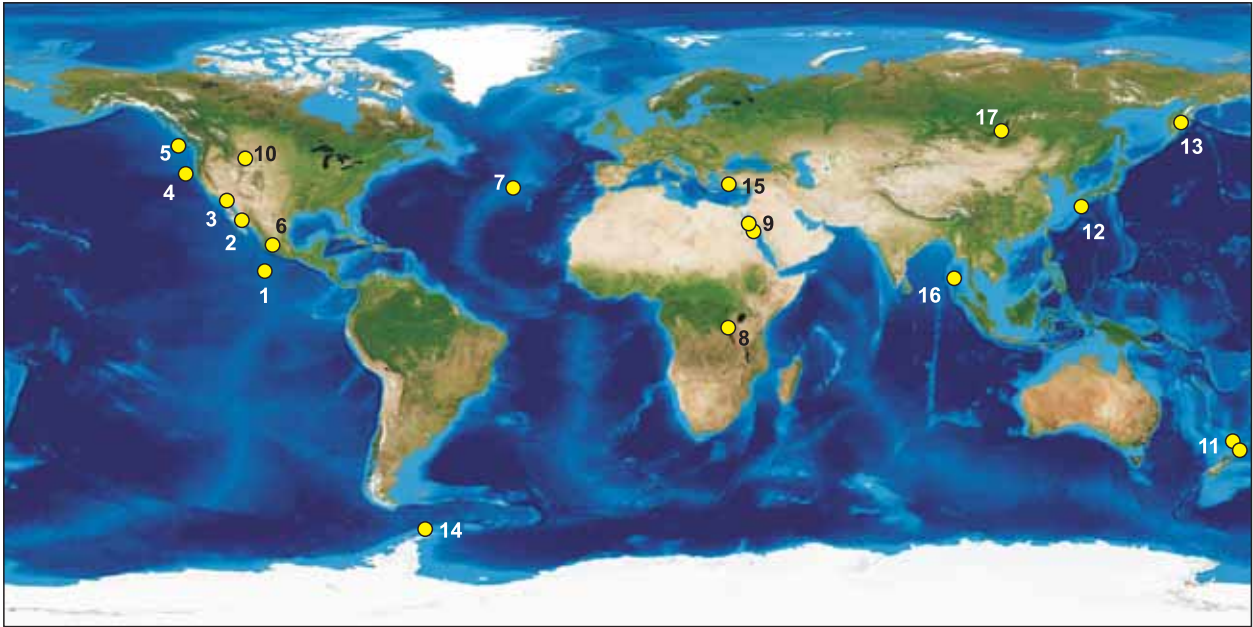
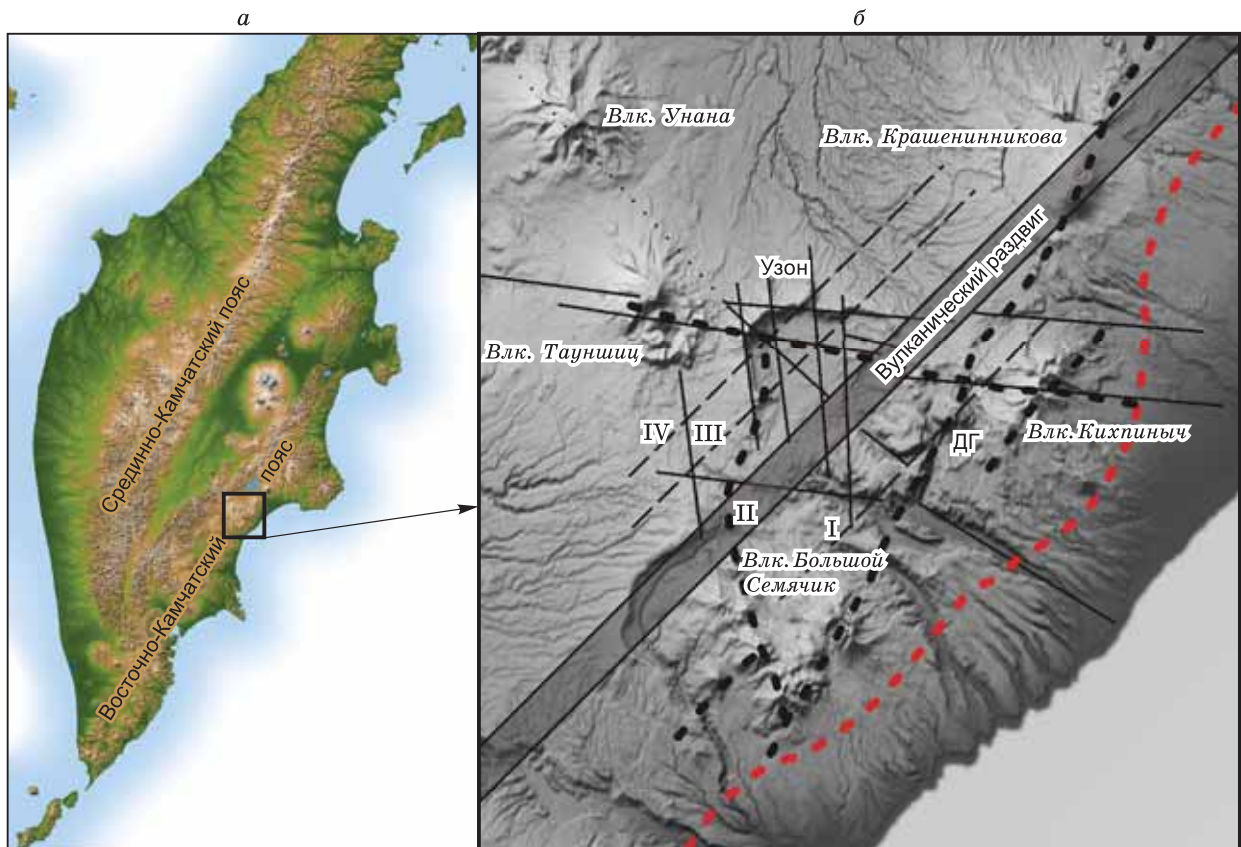


Рис. 1. Основные места обнаружения гидротермальных нефтидов.

1 — Восточно-Тихоокеанское поднятие 13°N; 2 — бассейн Гуймас; 3 — геотермальная система Солонного моря (Калифорния, США); 4 — хр. Горда (трог Эксканаба); 5 — хр. Хуан де Фука, Центральный рифт (северо-восточная часть Тихого океана); 6 — оз. Чапала (рифт Ситала, Западная Мексика); 7 — поле Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет 36°N); 8 — рифт и оз. Танганьика, мыс Каламба (Конго, Африка); 9 — впадины Кебрит и Шабан (Красное море); 10 — Йеллоустонский национальный парк; 11 — источники Нгва и Вайотапу (Новая Зеландия); 12 — кальдера Вакамико (южная часть о. Кюсю, Япония); 13 — кальдера Узон (Камчатка); 14 — пролив Брэнсфилд (Антарктида); 15 — гидротермальная система в грабене Буюк-Мендерес (Западная Турция); 16 — Андаманское окраинное море (Индийский океан); 17 — оз. Байкал. (http://visibleearth.nasa.gov/view_cat.php?categoryID=1484&p=1).



Большинство названных проявлений является труднодоступными и, скорее всего, список мест обнаружения гидротермальных нефтидов будет расширяться по мере исследования глубин.

К наземным местам выхода гидротермальной нефти относятся естественные выходы, обнаруженные в Новой Зеландии, в Японии, в России на Камчатке, а также в США (Yellowstone National Park) и в Западной Турции. Во многих случаях выход нефти неединичный. В Новой Зеландии на Северном острове установлены нефтиды на термальных полях, источники Нгава и Вайотапу; в Йеллоустонском парке нефть ручьев Рэйнбоу (Rainbow Springs) и мальта Кальцитовых ручьев (Calcite Springs); в Турции — нефтиды Алазехир и Назилли (Alasehir и Nazilli). Нефтепроявление кальдеры Узон также неединственное на Камчатке. Известен естественный выход на р. Богачевка, где обнаружена нефть и в скважинах [Кудрявцева и др., 1993; Федореев, 2009]. Но в отличие от кальдеры Узон, Богачевское нефтепроявление не связано напрямую с термальным полем. Проявления в Новой Зеландии, Японии и на Камчатке связаны с кальдерами островных дуг и представляют наибольший интерес для исследования глубинного цикла углерода.

Согласно датирования по C^{14} , гидротермальные нефтиды являются современными образованиями, их возраст оценивается в разных проявлениях не старше 29 тыс. лет [Simoneit, Kvenvolden, 1994]. Самой молодой нефтью Земли считается нефть кальдеры Узон, ее возраст оценивается от 980 до 1200 лет [Simoneit et al., 2009], а по данным С.Д. Варфоломеева с соавторами, всего 50 лет [Варфоломеев и др., 2011].

По структурно-групповому составу гидротермальные нефтиды по соотношению отдельных классов углеводородов образуют ряд от нефтеново-метановых до ароматических. Состав и соотношение углеводородов подробно рассматривалось в разных гидротермальных нефтидах и, в том числе, в нефти кальдеры Узон [Бескровный, Лебедев, 1971; Калинин, 1975; Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011, Фурсенко и др., 2014]. Узонская нефть относится к метан-нефтеново-ароматическому типу со средней плотностью 0.915 г/см^3 и содержит варьирующие количества серы (около 2 %), парафинов (около 2.1 %) и смол (9.3 %) [Bazhenova et al., 1998]. Нефтидопроявления кальдеры влк. Узон характеризуются тяжелыми малосмолистыми нефтями: в их составе преобладают углеводороды, причем насыщенных структур почти в два раза больше (57—58 %), чем ароматических (30—32 %), концентрация смолисто-асфальтеновых компонентов невысока — 10—13 %, из них асфальтенов менее 0.3 % [Фурсенко и др., 2014].

Первоначально предполагалось, что нефть Узона образовалась за счет абиогенного синтеза [Бескровный, Лебедев, 1971], более поздние работы описывали ее как продукт переработки захороненного органического вещества со значительным вкладом растительной компоненты [Bazhenova et al., 1998]. Как предполагается на основании современных исследований состава и соотношения биомаркеров, нефти Узона образовались за счет переработки нескольких источников органического вещества, включая липиды высшей наземной растительности, простейшие водоросли, возможна примесь бактериогенной органики. Углеводородный состав нефти Узона схож с обычными бассейновыми нефтями. Но концентрационное соотношение углеводородов, например, низкие значения отношения $Ts (18\alpha(H) 22,29,30\text{-триснорнеогпан}) / Tm (17\alpha(H) 22,29,30\text{-трисноргопан})$ (0.08) и изомерных соотношений стеранов $C29 (\alpha\alpha\alpha 20S / (\alpha\alpha\alpha 20S + \alpha\alpha\alpha 20R) — 0.15, 0.20; \alpha\beta\beta 20R / (\alpha\beta\beta 20R + \alpha\alpha\alpha 20R) — 0.24, 0.20)$, указывает на очень низкую зрелость нефтематеринского органического вещества [Фурсенко и др., 2014].

На образование гидротермальных нефтидов существуют две точки зрения, как и на образование бассейновых нефтей. Одна предполагает абиогенный синтез по методу Фишера—Тропша в гидротермальных системах, другая — преобразование захороненного органического детрита и/или микроорганизмов [Holm, 1992; Holm, Charlou, 2001; Foustoukos, Seyfried, 2004; Simoneit, 1990]. Но возможна и комбинация обоих процессов, отражаемая в зональности нефтяных полей. Таким образом, предполагается образование нефти *in situ* в поверхностных условиях или на глубине в вулканических каналах, или комбинация двух (или более) механизмов. Каковы могут быть агенты процесса нефтидогенеза при таких варьирующих условиях? Очевидно, что каталитическую роль могут выполнять вмещающие породы при взаимодействии с гидротермальными растворами. Не исключается и большая роль микроорганизмов. Вероятными участниками современного нефтидогенеза в гидротермальных системах могут быть

Рис. 2. Схема основных разрывных нарушений района Узон-Гейзерной депрессии.

Цифрами I, II, III и IV обозначены центральные части роев, выделенных В.Л. Леоновым [1982] и относящихся к системе регионального разлома — Вулканический раздвиг [Белоусов и др., 1983]; черными сплошными линиями обозначены основные направления разрывных нарушений в районе Узон-Гейзерной депрессии; черными штриховыми линиями обозначены основные и опережающие магматические каналы, соединяющие центры извержений; красной штриховой линией обозначен магматический фронт. ДГ — Долина Гейзеров. *a—b* — пояснения см. в тексте. Изображение Камчатки взято с официального сайта NASA [http://eoiimages.gsfc.nasa.gov/images/imagerecords/2000/2967/PIA03374_lrg.jpg]

археи, поскольку они являются обитателями высокотемпературных зон и непосредственными участниками метаногенеза. На основании изучения биомаркеров, для незрелой гидротермальной нефти Красного моря предполагается значительный вклад от метаногенных и термофильных археобактерий [Michaelis et al., 1990]. Установлено, что сообщество архей в двух образцах из нефтяных сипов Толстый и Горовый Утес на Байкале практически на 100 % состояли из кренархеот [Ломакина, 2010].

Не обсуждая в данной работе все генетические вопросы нефтидогенеза, авторы поставили целью охарактеризовать геологические, геохимические и микробиологические особенности нефти и самого участка нефтепроявления кальдеры Узон. Кроме того, в узонской нефти и сосуществующих растворах современными методами определено содержание широкого спектра элементов и проведен сравнительный анализ.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ: ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ СИСТЕМА

На территории Камчатки выделяются Срединно-Камчатский (более древний, возникший около 45 млн лет назад) и Восточно-Камчатский (более молодой, с 14 млн лет назад) пояса, разделенные долиной р. Камчатка (рис. 2, *a*). Кальдерные комплексы преобладают в Восточно-Камчатском поясе и не характерны для Срединно-Камчатского пояса [Добрецов и др., 2015]. В средней части Восточно-Камчатского пояса, куда входит и Узон-Гейзерная депрессия (см. рис. 2) выделяют пять крупных кальдер диаметром до 100 км, примерно совпадающими с пятью группами вулканов: I Налачевская (или Авачинская), II Карымская, III Узонская или Узон-Семячичская, IV Кроноцкая, V Гамченская [Erlich et al., 1973; Действующие вулканы..., 1991]. В Узон-Семячичскую группу (см. рис. 2, *b*) входят система Большой Семячик (кальдера и несколько вулканов внутри кальдеры), Узон-Гейзерная депрессия (или составная кальдера) между вулканами Кихпинич и остаточный влк. Узон, к которому примыкает влк. Тауншиц преимущественно андезит-базальтового состава, и влк. Крашенинникова с кальдерой. Кальдерообразующие вулканы Бол. Семячик, Кихпинич, Узон, Крашенинникова имеют преимущественно андезит-дацитовый состав, базальтовые вулканы Тауншиц и Унана кальдер не имеют.

Кальдера Узон представляет западную (преобладающую) часть Узон-Гейзерной депрессии, дно ее заполнено маломощными (более 50 м) озерными отложениями IV пачки (рис. 3). Более мощные (до 300 м) озерные отложения нижних пачек I (гейзерная), II (пемзовая) и III (желтых скал) слагают дно более ранних кальдер (Плато и Долина Гейзеров), которые видны на рис. 3 как юго-восточная часть Узон-Гейзерной депрессии. Эти осадки (I—V пачки) и пемзы, слагающие борта кальдеры, характеризуют позднюю стадию III, которая завершается внедрением дацитовых куполов. Им предшествует стадия II с формированием площадных игнимбритов. По данным [Erlich et al., 1973], выделяется еще одна кальдерная стадия с подстадиями Ia (игнимбритовая) и Ib (пемзово-дацитовая).

Всего выделяется от трех до шести стадий и подстадий в интервале 50—270 тыс. лет назад [Леонов, Гриб, 1998], что подтверждается и самыми последними данными. Отложения докальдерной стадии сложены вулканитами пестрого состава, преимущественно разрушенных построек щитового типа, сохранившихся между современными вулканами (см. рис. 3). В посткальдерную эпоху выделяются ледниковые моренные отложения последнего верхнеплейстоценового оледенения, перекрывающие озерные отложения в юго-западной части кальдеры Узон, а также торфяники и другие озерно-болотные отложения [Действующие вулканы..., 1991; Бычков, 2009].

В кальдере Узон современная гидротермальная деятельность проявлена выходами на поверхность вод, нагретых от 30 до 100 °С. Термопроявления сосредоточены на нескольких разных по величине участках. В кальдере Узон насчитываются пять больших термальных полей, лишенных растительности — Южное, Западное, Северное, Оранжевое и Восточное (рис. 4), большое количество термальных выходов и термальных площадок — вокруг озер Восьмерка, Фумарольное, Центральное, термопроявления у горы Белая, участок Цепочка, Тростниковый и другие. Все термальные поля, за исключением Южного и Западного, а также некоторые термальные площадки имеют в своих пределах сравнительно крупные водоемы глубиной до 50 м.

Считается, что Узон-Гейзерная депрессия располагается на пересечении двух региональных разломов, которые лучше назвать глубинными магматическими структурами. Один из разломов параллелен Восточно-Камчатскому поясу и трассируется вулканами Карымский, Большой Семячик, Крашенинникова и Кроноцкая сопка [Белюсов и др., 1983] (см. рис. 2, 3). Второй, субширотного простирания проходит через кратеры вулканов Тауншиц и Кихпинич, и пояс гидротермальных изменений к северу от оз. Центральное.

В районе Узон-Гейзерной депрессии выделены три типа нарушений: северо-восточные, субширотные и концентрические [Леонов, 1982] (см. рис. 3). Первые, по мнению В.Л. Леонова, выражены наиболее ярко, образуют густую сеть и представляют собой нормальные сбросы с опущенным запад-

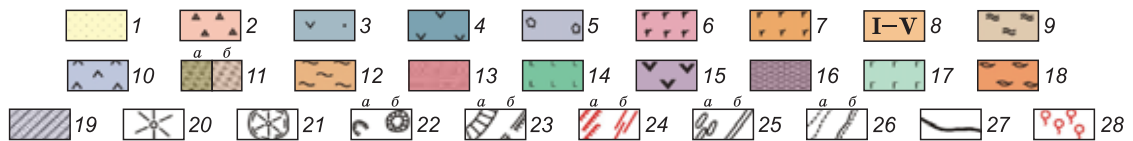
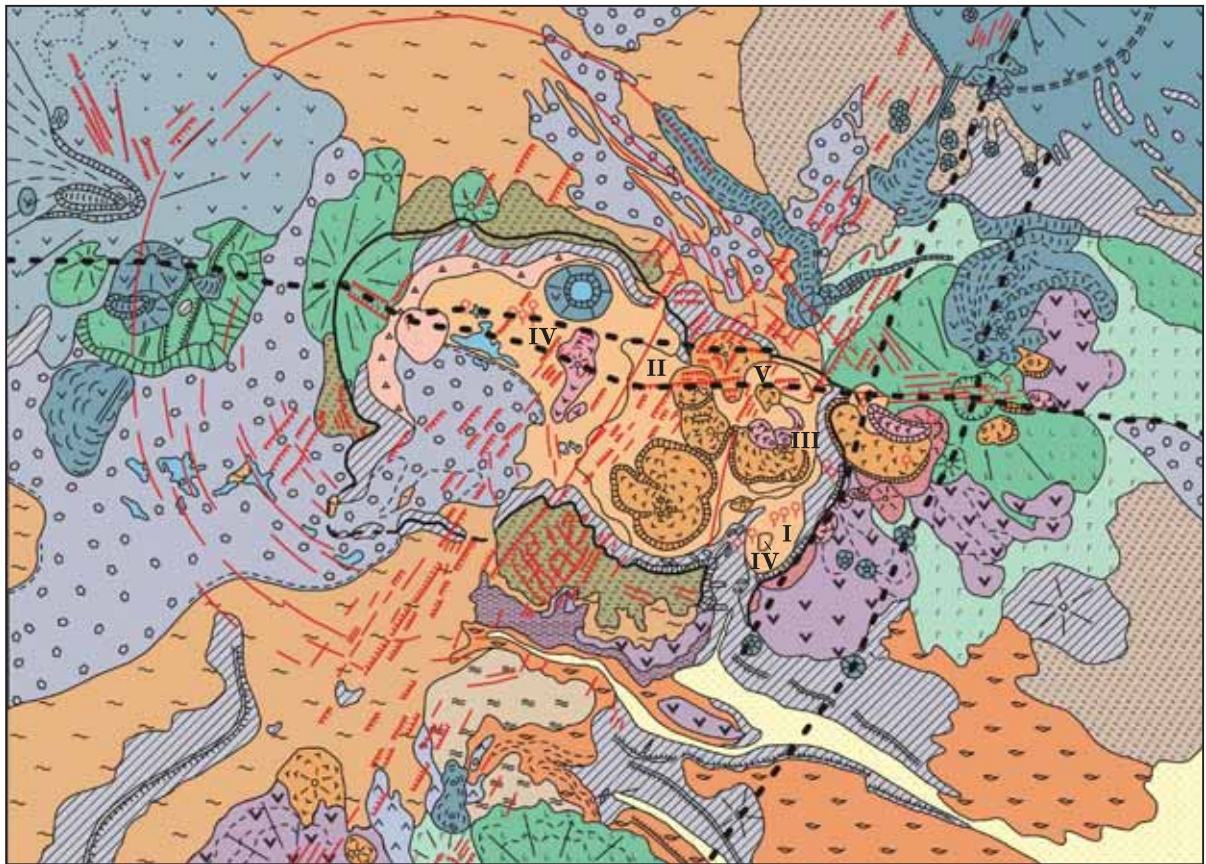


Рис. 3. Схематическая геологическая карта района Узон-Гейзерной вулканотектонической депрессии [Действующие вулканы..., 1991].

Плоцен: 1 — аллювиальные отложения (Q_4); 2 — обвално-осыпные отложения (Q_4); 3 — лавопирокластический комплекс влк. Тауншиц; а — отложения направленного взрыва, б — отложения основной постройки (Q_4); 4 — лавы и шлаки базальтового, андезитового, дацитового состава (Q_4). Верхний плейстоцен: 5 — морены второй фазы верхнеплейстоценового оледенения (Q_3^4); 6, 7 — лавы дацитового, риолитового состава (соответственно третий и второй циклы) (Q_3^{3-4}); 8 — озерные отложения, пачки: I — гейзерная, II — пемзовая, III — желтых скал, IV — второго озера и южной котловины, V — колорадо (Q_3^{3-4}); 9 — «верхние» игнимбриты массива Большой Семячик (Q_3^{3-4}); 10 — межигнимбритовые андезиты массива Большой Семячик (Q_3^{3-4}); 11 — пемзовые пирокластические отложения, связанные с образованием кальдеры Крашенинникова (а) и Узон-Гейзерной депрессии (б) (Q_3^{3-4}); 12 — игнимбриты, связанные с образованием Узон-Гейзерной депрессии (Q_3^3); 13 — лавы андезитового, дацитового и риолитового состава (первый цикл) (Q_3^3); 14 — лавы и туфы базальтового, андезитобазальтового и андезитового состава (Q_3^{2-3}); 15 — лавы андезитового, андезиодацитового и дацитового состава (Q_3^2); 16 — озерные отложения (Q_3^2); 17 — лавы базальтового состава (Q_3^2). Средний плейстоцен: 18 — игнимбриты, связанные с образованием кальдеры Большой Семячик (Q_2); 19 — докальдерный комплекс — лавы и туфы базальтового, андезитового, дацитового и риолитового состава (Q_2); 20 — центры крупных вулканических построек, стратовулканы; 21 — экструзии и их лавовые потоки; 22 — кратеры (а) и маары (б); 23 — эрозионные уступы, ограничивающие образования типа тоия на южных склонах влк. Тауншиц (а), крупные кальдеры и речные долины (б); 24 — сбросы (а) и трещины (б); 25 — дайки и цепочки воронок трещинных извержений (б); 26 — границы отдельных слоев и потоков внутри выделенных стратиграфических единиц (а), конечные морены (б); 27 — эрозионные границы Узон-Гейзерной депрессии; 28 — термопроявления. Черными жирными штриховыми линиями обозначены главные магмоподводящие каналы.

ным крылом. Установлены четыре основные группы, названные В.Л. Леоновым «роями», которые в совокупности составляют зону растяжения общей шириной в 20 км, выходящую за пределы района и представляющую собой Вулканическую зону раздвига.

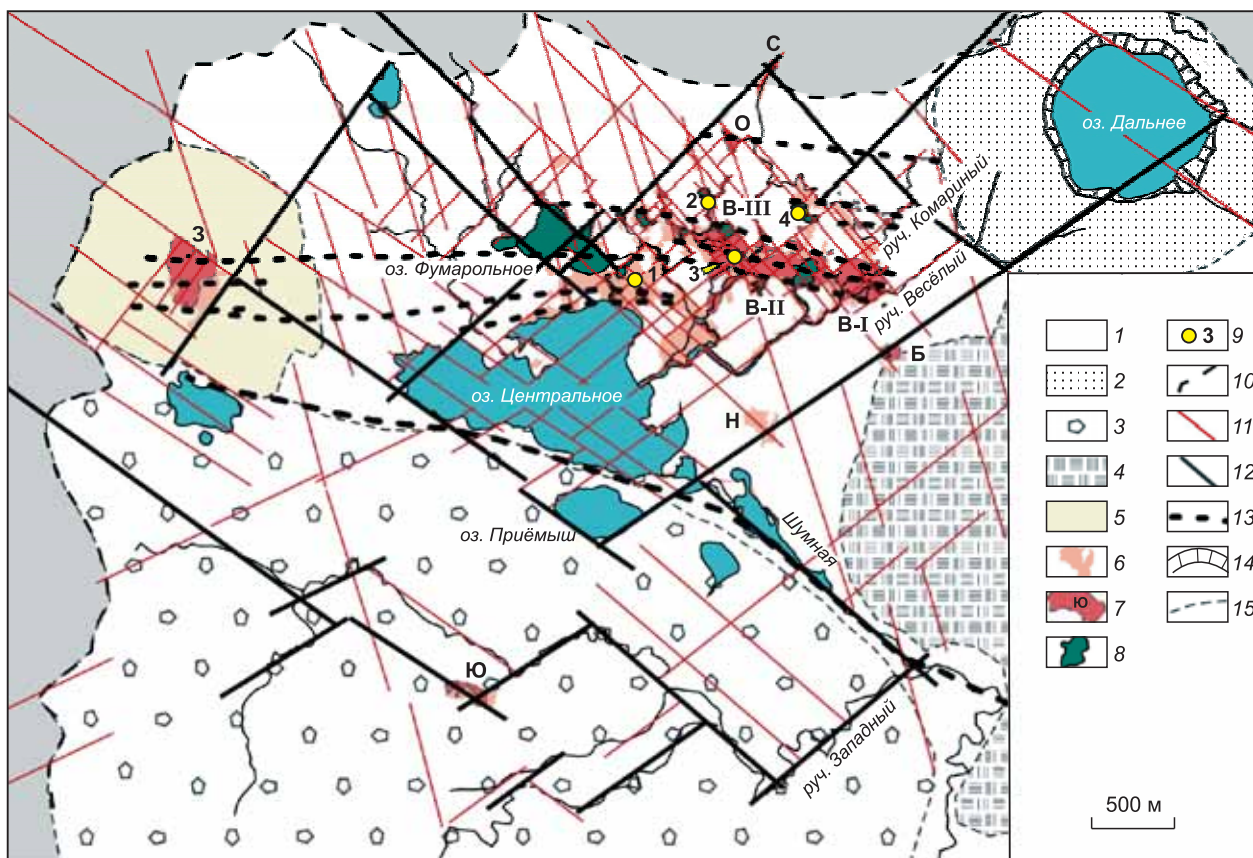


Рис. 4. Схема геологического строения, разрывных нарушений и термальных полей внутри кальдеры Узон.

1 — озерные отложения, пачки IV — второго озера и южной котловины; 2 — пемзы, шлаки маара оз. Дальнее (лавы и шлаки базальтового, андезитового, дацитового состава (Q_4)); 3 — морены второй фазы верхнеплейстоценового оледенения (Q_3^4); 4 — комплекс горы Белая (лавы дацитового, риолитового состава (Q_4^{3-4})); 5 — купол дацитов; 6 — проталины; 7 — термальные поля: С — Северное, З — Западное, Ю — Южное, О — Оранжевое, Б — термопроявление у горы Белая; Н — нарзаны; В-I — первый участок Восточного термального поля; В-II — второй участок Восточного термального поля; В-III — третий участок Восточного термального поля; 8 — термальные озера; 9 — места обнаружения нефти: 1 — источник на участке Тростниковый, 2 — источники участка Цепочка возле оз. Серое, 3 — Нефтяная площадка, 4 — оз. Восьмерка; 10 — нижний край кальдерной чаши; 11 — система трещин; 12 — крупные сдвиговые нарушения; 13 — глубинные магматические структуры; 14 — маар; 15 — условные геологические границы.

Собственно в кальдерной чаше Узона выделяются система пересекающихся трещин, часто без сдвигов, наблюдаемая иногда в обнажениях, но лучше читаемая на аэро- и космоснимках, а также крупные сдвиговые нарушения и скрытая глубинная система подводящих каналов для термальных вод, выраженная на поверхности линзовидными и ромбовидными термальными площадками, часто расположенными кулисообразно. Для их выявления мы провели дополнительный анализ, воспользовавшись спутниковыми снимками, сделанными в летний и весенний период (Google Earth 6.2.2.6613, kh.google.com) и основываясь на расположении и форме проталин, термальных площадок, лишенных растительности, ручьев, водоемов и формах рельефа (рис. 4). Выявлено, что современный облик объектов внутри кальдеры определяют резко преобладающие разрывные нарушения двух направлений: северо-восточного и северо-западного простирания, пересекающиеся под углом около 90° , и создающие плотную сетку внутри кальдерной чаши. На схеме, представленной на рис. 4, показаны главные из выявленных разрывных нарушений. В юго-западной части кальдеры, перекрытой ледниковыми отложениями, в рельефе проявлены преимущественно крупные сдвиговые разломы.

В северной части, где расположены основные термальные поля, сеть очень плотная. Кроме разломов, на рис. 5 хорошо видны и зонально-овальные структуры, отражающие глубинные каналы подъема растворов. Отчетливо выделяется и третье — субширотное структурное направление. Это направление проявлено на поверхности не формами рельефа, фиксирующими неотектонические структуры, а зоной

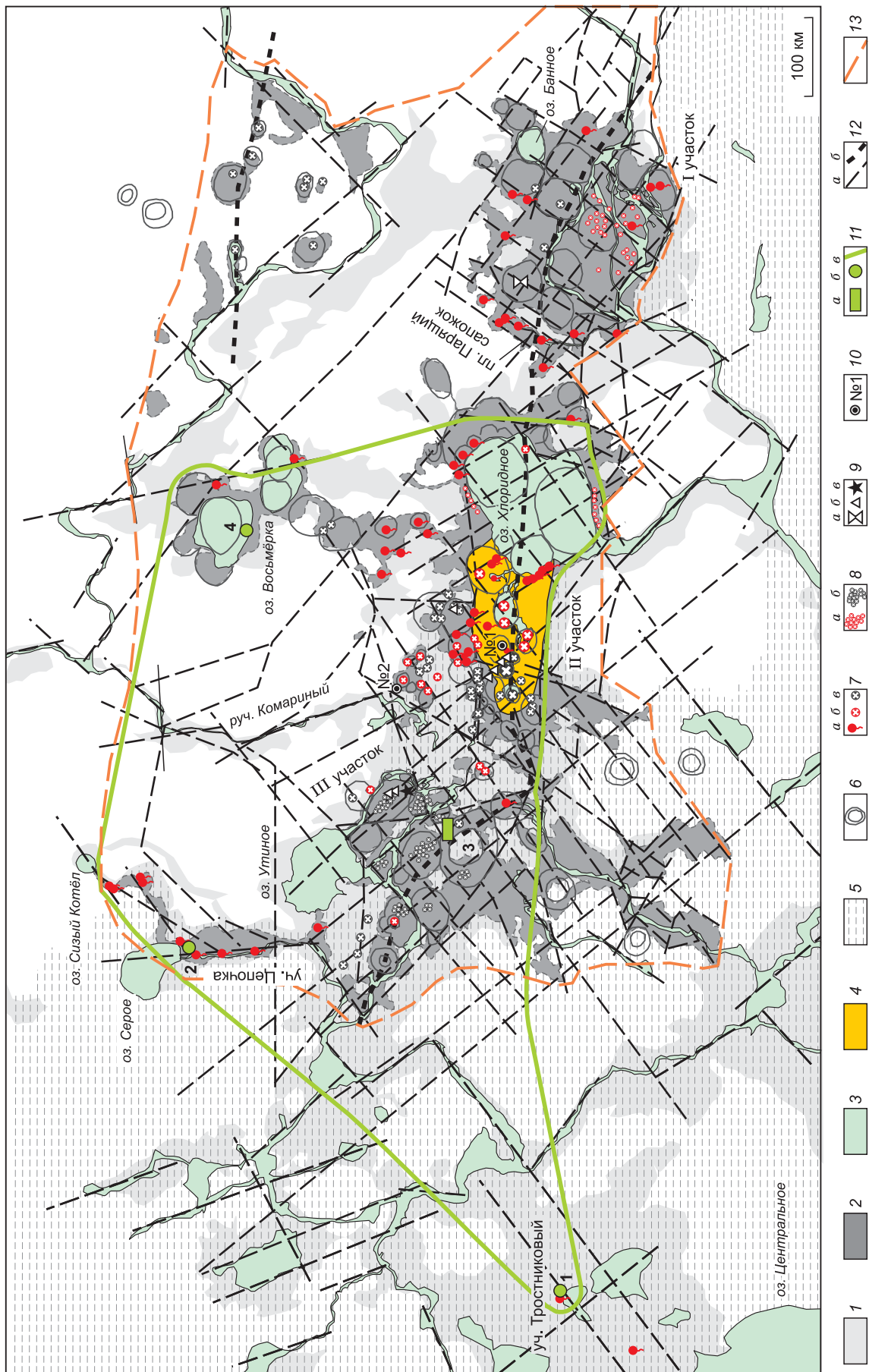


Рис. 5. Схема Восточного термального поля:

1 — теплые участки, первыми оттаивающие в весенний период; 2 — термальные поля и участки, лишенные растительности; 3 — водоёмы и ручьи; 4 — основное рудное тело; 5 — заболоченные участки; 6 — периферические купольные структуры; 7–9 — термальные проявления: 7а — источники, имеющие сток, 7б — водные котлы, 7в — грязевые котлы, 8а — система мелких водных котлов (проколов), 8б — система мелких грязевых котлов, 9а — гейзер, 9б — грязевой вулкан, 9в — скворода; 10 — скважины; 11 — места нефтепроявления; а — Нефтяная площадка — место сбора нефти, б — место обнаружения нефтяных, в — контур области обнаружения нефтяных; 12а — разрывные нарушения, 12б — магматический фронт; 13 — контур распространения термальных проявлений Восточного термального поля.

интенсивного прогрева и состоит из полосы Восточного термального поля, оз. Фумарольное и, возможно, Западного термального поля. Субширотный разлом, перекрытый слоем озерных осадков, на глубине представляет собой ослабленную зону, имеющую, по данным сейсмотомографии для Ключевской группы вулканов [Добрецов и др., 2012], систему губчатых каналов, по которым к поверхности поступают растворы и парогазовые выделения из магматического очага. Это подтверждается наличием полос фреатических воронок.

Таким образом, основные термальные проявления кальдеры Узон контролируются тремя основными направлениями разрывных нарушений, характерными для данного региона [Вулканизм..., 1974], но преимущественно субширотной зоной между вулканами Кихпинич и Тауншиц, а также округлыми каналами просачивания растворов. Небольшие термальные поля (Северное, Оранжевое и Южное) и термопроявления (у горы Белая, вокруг оз. Центральное и т.д.) расположены на пересечении крупных разрывных нарушений северо-восточного и северо-западного простирания. Главные термальные аномалии кальдеры (Восточное термальное поле, оз. Фумарольное), насыщенные крупными фреатическими воронками, располагаются на пересечении всех трех генеральных направлений — северо-восточного, северо-западного, и субширотного. Вероятнее всего, в эту зону попадает и Западное поле, но поскольку оно расположено выше дна кальдеры на куполообразном поднятии, хорошо видно на рис. 4, и основным гидротермальным агентом тут являются парогазовые выделения, провести сравнение сложнее.

В пределах кальдеры Узон авторами достоверно установлено присутствие нафтидов в четырех точках. В термальных выходах на участках Тростниковый (1) и возле оз. Серое (2) установлен отчетливый керосиновый запах и присутствие тонкой нефтяной пленки. Основное нефтепроявление Нефтяная площадка (3) располагается на III участке Восточного термального поля (см. рис. 4). Кроме того, на поверхности оз. Восьмерка (4) в 2013 г. были обнаружены мелкие капли (до 0.5 мм) темно-коричневого цвета, вязкого битумоида. По данным Г.А. Карпова, признаки нефти в пределах кальдеры Узон, кроме названных участков, установлены: на трех термальных площадках оз. Фумарольное, в ист. Кипящий грифон, в правом борту руч. Мишин, южной части оз. Утиное, в ист. Кухонный, а также в трех точках оз. Хлоридное. Зеленая линия на рис. 5 ограничивает площадь с выявленными точками нефтепроявлений.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сбор коллекций и полевые анализы. В ходе экспедиционных работ в сентябре 2011 и 2012 гг. были отобраны пробы растворов термальных выходов, парогазовые смеси скважин, воды грязевых котлов и озер на месте фреатических воронок. Особенно подробно изучались растворы Нефтяной площадки. Растворы, скапливающиеся в закопушках на Нефтяной площадке, далее будут именоваться «порowymi растворами», чтобы не путать их с растворами естественных выходов. Растворы опробовались в закопушках по четырем профилям. В каждой на месте измерялась температура, в некоторых pH, Eh и отбирались растворы на анализ.

Пробы вод фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм. Часть пробы консервировали концентрированной, очищенной дистилляцией HNO_3 из расчета 2 мл на 0.5 л раствора. Физико-химические параметры (pH, Eh, T), концентрации O_2 и HS^- , значения которых существенно изменяются при хранении, определялись на месте с использованием многоканального комбинированного анализатора воды АНИОН 4151. Значение pH измерялось комбинированным электродом ЭСЛК-01.7. Eh определялся платиновым электродом (ЭРП-101) с хлор-серебряным (ЭВЛ-1М3.1) электродом сравнения с учетом стандартного электродного потенциала. Для измерения концентрации анионов HS^- были использованы ионоселективный электрод ЭКОМ-S²⁻ и хлор-серебряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3.1. Концентрации растворенного кислорода определялись амперометрическим сенсором парциального давления кислорода с газопроницаемой мембраной (электрод Кларка). Дополнительно концентрации O_2 и HS^- контролировались при помощи мобильных тестов фирмы MERCK, Германия. Ошибка таких параллельных измерений двумя независимыми методами составляла не больше 5—10 %.

Нефть отбирали с поверхности воды в закопушках в северной части Нефтяной площадки (рис. 6) из лунок, где температура раствора превышала 70 °С, и отделяли на месте при помощи делительной воронки. Из делительной воронки нефть смывали природным термальным раствором в полиэтиленовые пробирки и после отстаивания отделяли от попавшей в пробирку воды и минеральной взвеси, собирали дозатором и помещали в отдельную пробирку (рис. 7).

Отбор проб для последующего исследования микробиологического состава. С целью определения микробиологического состава, были отобраны три пробы в различных точках Восточного термального поля кальдеры Узон (см. рис. 5): термальный нефтесодержащий раствор вместе с минеральной фракцией из источника Ящерица (54°30'1.10" с.ш.; 160°0'6.11" в.д.) и пробы грунта из двух закопушек: 1 — наиболее продуктивной на Нефтяной площадке (точка У-3-4-9/12 — 54°30'1.57" с.ш.; 160°0'5.46" в.д.); 2 — недалеко от скважины № 1 на II участке Восточного термального поля (У-3-12-К — 54°30'0.23" с.ш., 160°0'15.18" в.д.), без видимого содержания нефти.



Рис. 6. Капли нефти на поверхности термального раствора в закопашке на Нефтяной площадке.



Рис. 7. Пробирка с отстоявшейся нефтью.

Пробы для исследований отбирали стерильным пробоотборником в стерильные емкости и хранили при температуре 4 °С. Часть проб фиксировали равным объемом 96 % этанола. В дальнейшем пробы из ист. Ящерица были использованы для анализа репертуара генов 16S рРНК с использованием метода пиросеквенирования, а микробный состав образцов У-3-4-9/12 и У-3-12-К анализировали методом секвенирования по Сэнгеру.

Микроволновое разложение проб (МВР) нефти сообщества. Для определения содержания элементов в нефти применяли метод ICP-MS анализа растворов, полученных в результате микроволнового разложения проб нефти. Для этого была разработана следующая методика подготовки: 1 мл нефти помещали в автоклав из PFA, в который добавляли реагенты и далее проводили разложение в 2 (и более) этапа.

Этап I.

Реагенты: 4 мл HNO₃ конц. + 1 мл H₂O₂ (30 %)

Режим МВР. Мощность 120 кВт/автоклав.

Стадия	Давление, бар	Время нагрева, мин	Время выдержки, мин
1	7	10	20
2	9.8	10	20
3	12.6	10	30

После охлаждения и визуальной оценки ситуации (наличие эмульсии, пленки, капель органики) проводили следующий этап.

Этап II.

Реагенты: 3 мл HNO₃ конц. + 1 мл H₂O₂ (30 %)

Режим МВР. Мощность 120 кВт/автоклав.

Стадия	Давление, бар	Время нагрева, мин	Время выдержки, мин
1	7	10	10
2	9.8	10	10
3	13.3	10	30

Процесс разложения для каждого образца варьировали в зависимости от результата. Условия МВР приведены выше. Полученный раствор переносили в полипропиленовые пробирки, доводили деионизованной водой до метки 10 мл и анализировали методом ICP-MS. Через всю процедуру разложения проводили контрольный опыт, результаты которого принимали во внимание при расчете содержаний элементов в пробе.

Химические анализы. Состав растворов определялся комплексом методов с перекрестным контролем результатов. Применяли методы атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой (на приборе Optima 4300DV), капиллярного электрофореза, ICP-MS, атомной абсорбции.

Основной ионный и микроэлементный состав вод определялся следующим комплексом методов:

— методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием системы «Prominence 20 LC», Shimadzu, Япония, с кондуктометрическим детектором, колонка Star-Ion A300 10×4.6 mm (Phenomenex, США), элюент: 1.7 ммоль/л NaHCO₃/1.8 ммоль/л Na₂CO₃, скорость потока 1.5 мл/мин (для ионов Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻, NO₂⁻, F⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻);

— методом капиллярного электрофореза, на приборе «Капель 103-Р», Россия (для ионов Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺);

— методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, на приборе «iCAP 6500», США (для элементов Na, Mg, Ca, K, Fe, Mn, Li, Sr, B, Ba, Si и др.);

— содержание неорганического и органического углерода в растворах измерялось с помощью анализатора общего органического углерода «TOC-V_{CSH}», Shimadzu, Япония;

— содержание карбонатов определялось методом прямого кислотно-основного потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора «АТП-02», Аквилон, Россия, по методике ПНД Ф 14.2.99-97.

Такой комплексный подход к анализу и перекрестный контроль результатов дает наиболее полное представление о химическом составе исследуемых проб и позволяет получать надежные результаты.

Содержание элементов в нефти определяли методом ICP-MS анализа растворов, полученных в результате микроволнового разложения проб нефти.

Анализируемые растворы измеряли на квадрупольном ICP-MS масс-спектрометре Agilent 7500 ce. Система ввода проб: концентрический кварцевый распылитель (400 мкл/мин, режим подачи растворов — самораспыление), кварцевая распылительная камера Скотта, кварцевая горелка с системой ShieldTorch. Для калибровки масс-спектрометра использовали смешанный стандарт, приготовленный из многоэлементных стандартных растворов фирмы HIGH-PURITY STANDARDS (Charleston, USA) ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B, а также стандартный образец байкальской бутилированной воды № 1293 [Suturin et al., 2003]. В качестве внутреннего стандарта использовали индий (50 мкл раствора In на 2 мл образца = 409 мкг/л). Содержание элементов в образцах даны с учетом разбавления и за вычетом холостых.

Для оценки ошибок определения использовалась экспериментально установленная зависимость коэффициента вариации (RSD %) от величины аналитического сигнала (N , имп./с), которая в рамках статистики Пуассона (квазипериодические процессы) была аппроксимирована степенной функцией $RSD \% = 125.71 \cdot N^{-0.33103}$, где $N = 20$ —20 000 имп./с. Сигналы величиной более 20 000 имп./с характеризуются RSD 5 % и лучше, сигналы величиной менее 20 имп./с характеризуются RSD более 50 % [Suturin et al., 2003].

Расчет полей устойчивости стабильных и метастабильных форм серы и железа в термальных растворах кальдеры Узон проводился при помощи программы HSC Chemistry 7.1.

Анализ микробного состава методом 16S рРНК библиотек. ДНК из образцов У-3-4-9/12 и У-3-12-К выделяли по методу, описанному ранее [Грачев и др., 2006]. Для получения фрагментов генов 16S рибосомальной РНК (рРНК) архей проводили гнездовую полимеразную цепную реакцию (ПЦР). Для первого раунда амплификации использовали олигонуклеотиды 5'-TTCCGGTTGATCCTGCCGGA и 5'-GGCTACCTTGTTACGACTT; для второго раунда — 5'-AYGGGGYGCASCAGGSG и 5'-GTGCTCCCCCGCCAATTCCT [Sorensen, 2004]. Очищенные продукты ПЦР после второго раунда амплификации встраивали в плазмиду рGEM-T производства фирмы Promega, USA, проводили ПЦР-скрининг бактериальных колоний и определение нуклеотидных последовательностей встроенных ПЦР-фрагментов методом Сэнгера. Продукты реакции анализировали с помощью автоматического секвенатора ABI Prism 3100 Genetic Analyser в Центре коллективного пользования «Геномика» СО РАН. Анализ полученных последовательностей выполняли с помощью программ FinchTV, MEGA 4.1 (Beta 3). Каждая последовательность 16S рибосомной РНК была отнесена к определенному таксону с 80 % доверительным порогом, с использованием интернет-ресурса «RDP» (<http://rdp.cme.msu.edu>).

Анализ микробного состава методом пиросеквенирования. Амплификацию фрагментов генов 16S рРНК вели на матрице, которой служили препараты метагеномной ДНК, выделенные из раствора с минеральной взвесью ист. Ящерица. ПЦР-реакцию вели с универсальными бактериальными праймерами: U341F (5'-CCTACGGGGRSGCAGCAG, где R = A или G, S = G или C) и U515R (5'-TTTCCGCGGCKGCTGVCAC-3', где K = G или R; R = A или G; V = A или G, или C). В эксперименте использовали реактивы фирмы Agilent Technologies, США: DMSO, ПЦР-буфер, фермент, трифосфаты. От праймер-димеров полученные ампликоны очищали китом Fermentas и использовали для ре-ПЦР, в

качестве затравки использовали те же универсальные бактериальные праймеры с пришитыми маркерными последовательностями. Для создания библиотеки были использованы праймеры второго раунда ПЦР, содержащие маркерные последовательности. Праймеры для второго раунда ПЦР разрабатывались по стандартным рекомендациям производителя (Roche) для секвенирования по протоколу «One-Way Reads». Ре-амплификацию вели при тех же условиях, что и с первой парой праймеров. Полученные ПЦР-фрагменты очищали электрофорезом в 1%-м агарозном геле.

Пиросеквенирование переменного участка V3 гена 16S рРНК полученных ампликонов выполняли на приборе GS Junior System, Roche, по протоколу «ONE-WAY READS AMPLICON SEQUENCIN» в Институте молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН (под руководством к.б.н. А.В. Кудрявцевой).

Для компьютерной аннотации метагенома микробных сообществ был разработан автоматизированный программный комплекс, состоящий из отдельных модулей, объединенных в единый конвейер. В качестве входных данных был использован список коротких нуклеотидных последовательностей — ридов. На первом этапе производился автоматический отсев последовательностей длиной менее 110 нуклеотидов. Поиск гомологов выполнялся с помощью программы BLASTN (<http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) в базе данных нуклеотидных последовательностей NT [McGinnis, Madden, 2004] и базе данных сиквенсов рибосомальной РНК — SILVA [Pruesse et al., 2007].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности строения Нефтяной площадки. Главное нефтепроявление кальдеры Узон расположено на Восточном термальном поле — самом большом термальном поле в кальдере. Оно представляет собой полосу длиной 1.5 км и шириной в 250 м (см. рис. 5). На нем сосредоточено все разнообразие поверхностных форм гидротермальной активности: озера на месте фреатических воронок, водные источники, грязевые котлы, грязевые вулканы, парогазовые выходы, гейзеры и т.д. [Вулканизм..., 1974]. Поле разделяется на три участка. Различные термальные проявления расположены в пределах поля неравномерно.

I участок Восточного термального поля в плане имеет форму, близкую к ромбу или, по другим авторам, — овалу с диаметром около 230 м (см. рис. 5). Второе название участка — Серные Бугры — в полной мере отражает его внешние особенности. Здесь преобладают куполовидные поднятия, сложенные главным образом опалом с большим количеством самородной серы (рис. 8, а). На участке доминируют источники, имеющие постоянный сток, из раствора большинства источников отлагается самородная сера, некоторых — пирит. Грязевых котлов незначительное количество. В центральной пониженной части расположена площадка, насыщенная мелкими термальными выходами. Сравнительно крупный водоем, оз. Банное, образовался на месте фреатической воронки. I участок наименее горячий, большая часть площади на глубине 20 см имеет температуру менее 50 °С, а фрагменты, прогретые до 70 °С и выше, занимают совсем малую площадь участка [Вулканизм..., 1974].

II участок Восточного термального поля представляет полосу длиной чуть более 400 м и шириной около 130 м, большую часть которого занимает оз. Хлоридное, расположенное на месте трех крупных фреатических воронок (см. рис. 5). На участке преобладают бессточные водяные и грязевые котлы различного размера. Количество источников с постоянным стоком сравнительно невелико, и они большей частью локализируются вокруг оз. Хлоридное. В западной части участка наблюдаются цепочки грязевых вулканов (см. рис. 5, 8, б). В пределах II участка Восточного термального поля располагается главное рудное тело, сложенное реальгаром, аурипигментом, антимонитом, пиритом, киноварью и метациннабаритом [Вулканизм..., 1974; Карпов, 1988; Migdisov, Buehkov, 1998; Бычков, 2009]. Второй участок более горячий, большая часть участка прогрета более чем на 50 °С и в средней части выделяется обширная зона горячее 70 °С, почти совпадающая с контурами рудного тела [Вулканизм..., 1974].

III участок Восточного термального поля имеет протяженность 330 м при ширине 175 м. Основная форма термальных проявлений на участке — площадки, насыщенные грязевыми котлами различной величины. Площадки или вытянуты в одном направлении, или имеют форму круга (см. рис. 8, в). Иногда встречаются отдельные грязевые вулканы, водные котлы и источники, но они редки. III участок насыщен выходами парогазовых струй, которые зачастую сосуществуют с грязевыми котлами. Ярким примером такой комбинации служит образование под названием «Сковорода» — мелкий грязевой котел буквально кипит, бурлит, пузырится, издавая специфический звук от выделяющихся газов. III участок самый горячий, более 40 % его площади прогрето до 70 °С и выше. Вероятно, это осевая область всей гидротермальной системы кальдеры Узон.

Нефтяная площадка — ничем внешне не примечательный участок термального поля. Площадка расположена между II и III участками Восточного термального поля, примерно в середине между источником Бурлящий и Сковородой (см. рис. 5; 8, г; 9). Размеры площадки приблизительно 40 × 15 м с дву-

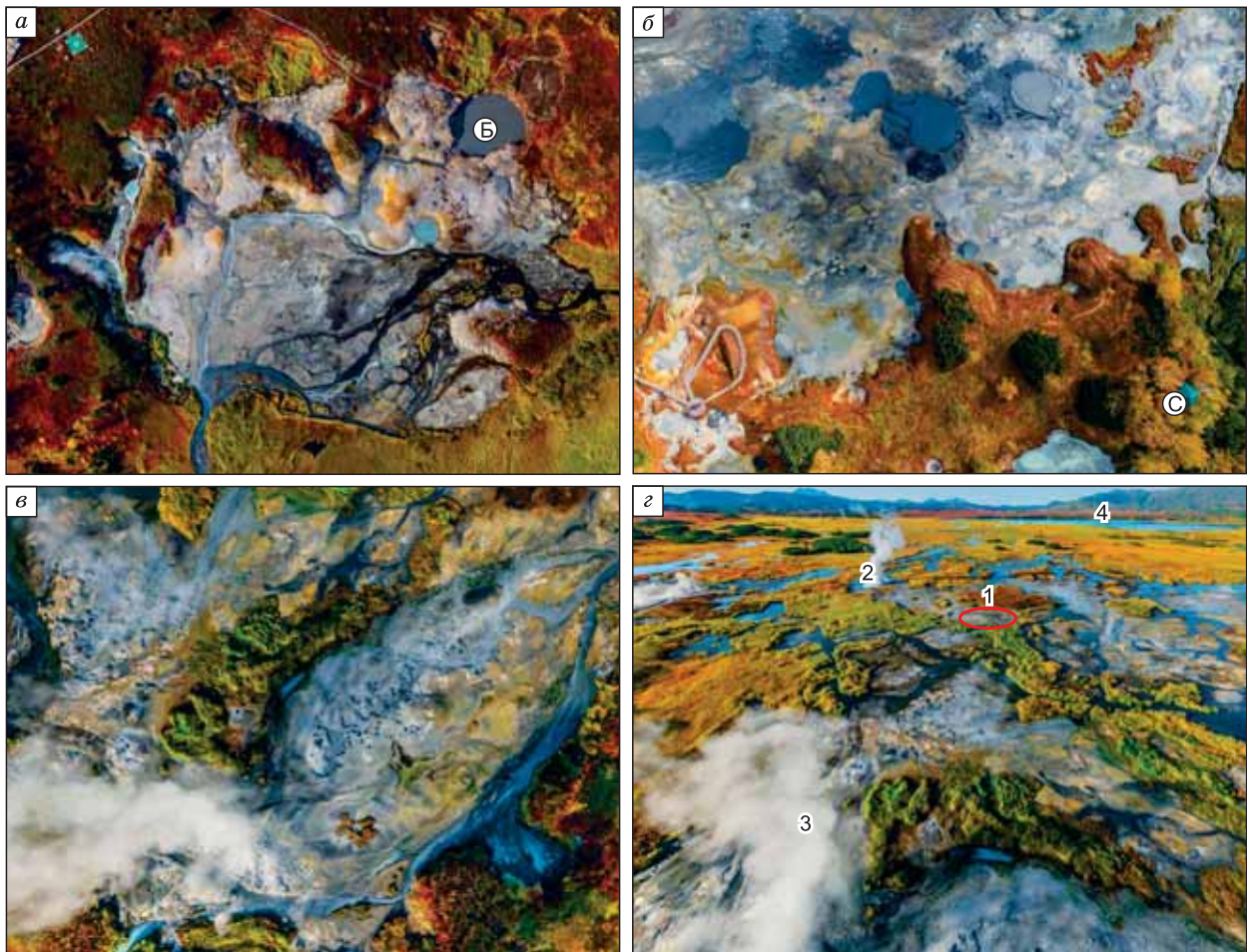


Рис. 8. Особенности строения участков Восточного термального поля.

а — I участок (Серные Бугры), Б — оз. Банное; *б* — II участок (Центральный): водные и грязевые котлы, грязевые вулканы; С — смотровая вышка; *в* — III участок восточного термального поля: парящие площадки грязевых котлов; *г* — расположение нефтяной площадки: 1 — Нефтяная площадка, 2 — источник Бурлящий, 3 — Сковорода; 4 — оз. Центральное. Фото Дмитрий Моисеенко и Станислав Седов ©AirPano.ru.

мая естественными термальными выходами: непосредственно в центре площадки (маленький безмятный выход) и котел, называемый Ящерица, расположенный чуть в стороне (см. рис. 9). Поверхность сильно изрыта медведями, принимающими тут серно-мышьяковые сухие ванны, и покрыта сульфатными образованиями ярких цветов (белых, желтых, красноватых) (см. рис. 9). Звери также равнодушны к запаху керосина. Большая часть площадки сложена окатанным шлаковым материалом (осадки палеозера), западная часть, ближе к источнику Ящерица, — серым илесто-глинистым материалом с преобладанием каолинита (рис. 10). Градиент температур поровых растворов, измеренных в закопушках, в пределах столь маленькой площади очень значительный и меняется от 9 до 90 °С.

Как было показано недавними работами, малые котлы термальных полей являются окончаниями вертикальных зон, по которым газогидротермы выходят на поверхность от единой газовоциркулирующей системы, расположенной на небольшой глубине (до 10 м) [Газогидротермы..., 2013]. Глубина подводящих каналов, сформированных на месте фреатических воронок, превышает 20—30, а местами 60 м. Верхняя температурная граница такой системы разноуровневая, что и обеспечивает вариации температур на площадке. Колебания Eh-pH параметров растворов также значительные. Почти в каждом месте площадки в закопушке среди песчано-гравийных пемзовых отложений на поверхности раствора появляется нефтяная пленка или капли нефти. Но самые объемные выделения нефти приурочены к северной части площадки. В южной части на глубине 20—30 см установлены отложения серы и сульфидов мышьяка, характерные для основного рудного тела. Северная часть на этой глубине сложена преимущественно сульфидами без серы. Рассмотреть состав термальных растворов Нефтяной площадки будет удобно в сравнении с термальными растворами кальдеры Узон в целом.



Рис. 9. Внешний вид Нефтяной площадки:

1 и 2 — естественные источники (безымянный и Ящерица), 3 — участок наибольшего выхода нефти в закопушке.

Состав термальных растворов. Первые подробные сведения о составе термальных растворов кальдеры Узон были приведены в монографии «Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование» [1974]. В кальдере Узон встречаются все типы вод, выделяемые для современных вулканических гидротермальных проявлений. Основное описание вод было сделано в 60—70-е годы прошлого века. Данных о микроэлементном составе источников и грязевых котлов в последние годы опубликовано немного [Kyle et al., 2007; Газогидрогермы..., 2013].

Состав и физико-химические параметры термальных растворов кальдеры Узон весьма разнообразны, что отражается на уровне концентраций макро- и микрокомпонентов в растворах (рис. 11, табл. 1). pH исследованных растворов варьирует в широких пределах от 7 и даже 8.5 в растворах из скважин и до 2.2 в некоторых термальных озерах. Окислительно-восстановительный потенциал тоже значительно изменяется — от -60 до 750 мВ. Впервые закономерности изменения Eh-pH параметров растворов кальдеры Узон обсуждались в 70-е годы XIX в., тогда же было проведено их сопоставление с составом новообразованных рудных минералов в отложениях термальных проявлений [Алехин и др., 1973; Вулканизм..., 1974]. Позднее на основании термодинамического моделирования предложена геохимическая модель рудообразования в кальдере Узон, учитывающая не только растворенные ионы и комплексы основных рудообразующих элементов, но и их газообразные формы [Migdisov, Bychkov, 1998; Бычков, 2009]. Расчеты проводились на основании данных высокоточных измерений температуры, pH, Eh и активности H_2S в пределах формирующегося рудного тела кальдеры Узон, расположенного на II участке Восточного термального поля, при помощи дистанционного потенциометрического зонда. А.Ю. Бычковым [2009] были проведены измерения параметров раствора, скапливающегося в шурфе, относительно параметров, восстановившихся после «залечивания» шурфа. Наибольшие различия наблюдаются для температуры и активности сероводорода. Показатели Eh и pH увеличивались в открытой системе относительно закрытой на 200 мВ и 1 соответственно.

В данном исследовании авторы изучали растворы естественных термальных выходов и водоемов, и только растворы Нефтяной площадки отбирали из закопушек, нарушая естественное равновесие системы. Измерения проводили непосредственно рядом с объектом в течение 10—15 мин, что обеспечивало наиболее достоверные данные для открытых естественных источников. При описании растворов

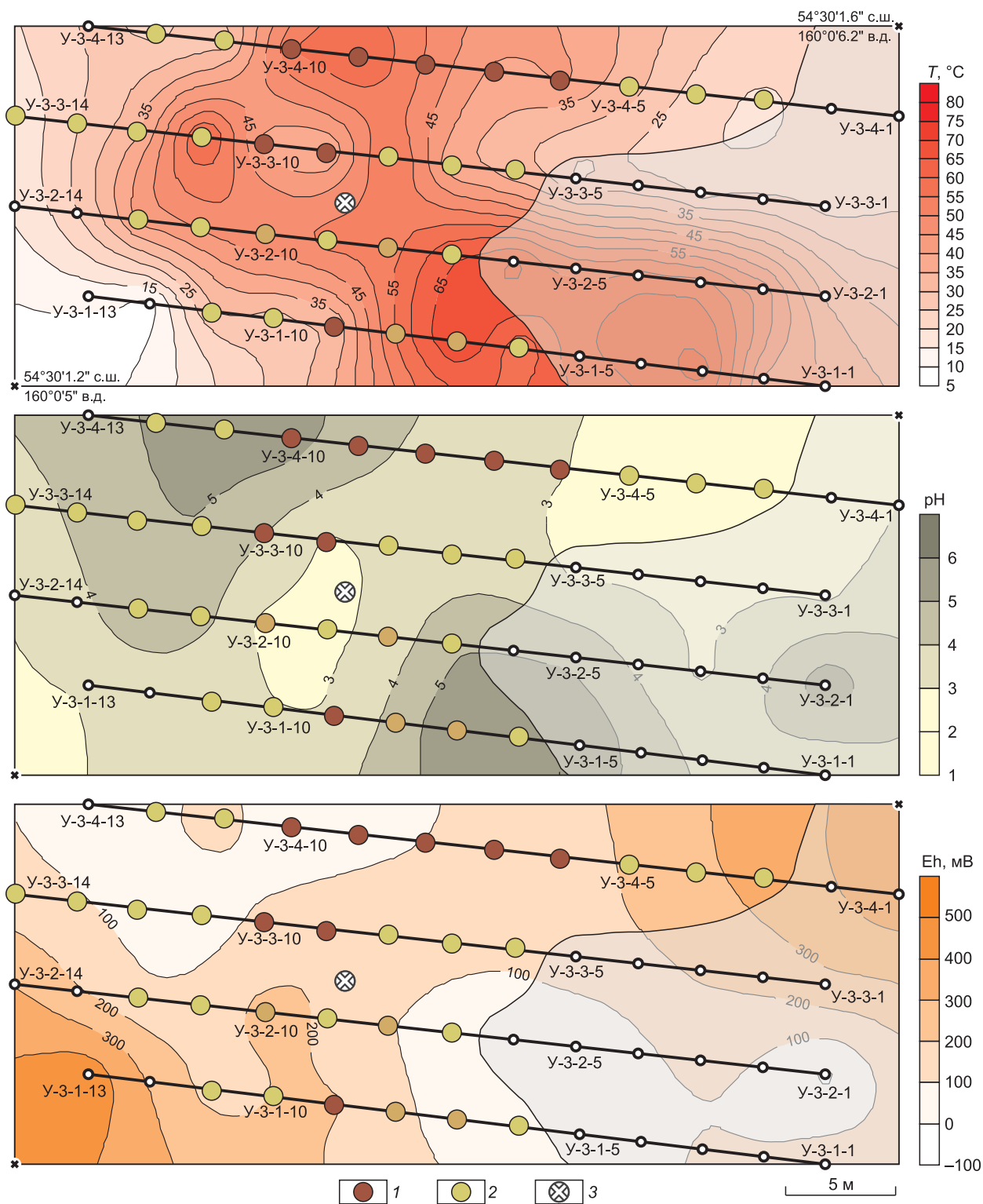


Рис. 10. Распределение температуры, pH и Eh поровых растворов по площади Нефтяной площадки:

1 — закопушки, в которых на поверхности воды появляется тонкая пленка нефти, 2 — закопушки, в которых на поверхности воды появляются капли нефти, 3 — естественный водный котел. Поле с приглушенными цветами справа показана область распространения глин.

Рис. 11. Eh-pH параметры растворов различных гидротермальных проявлений кальдеры Узон (2011—2013 гг.).

1 — крупные водоемы и термальные котлы, 2 — водные котлы, 3 — грязевые котлы, 4 — грязевые вулканы, 5 — гейзер, 6 — сковородки, 7 — скважины, 8 — поровые растворы из закопшек Нефтяного поля, ОТП — Оранжевое термальное поле, ЗТП — Западное термальное поле, СТП — Северное термальное поле.

Нефтяной площадки, руководствовались замеренными параметрами, имея в виду возможное их небольшое изменение при опробовании. Классифицировали растворы по форме термального проявления (см. рис. 11).

Наиболее щелочными являются растворы, конденсирующиеся из парогазовых смесей скважин, гейзера и большинства источников, образующих поле I (см. рис. 11). Представление о таких растворах, приходящих с глубины, можно составить из результатов анализа вод, собранных из скважины, расположенной недалеко от оз. Хлоридное (см. табл. 1). Это натриево-хлоридные растворы, имеющие наиболее высокую из всех исследованных растворов минерализацию (TDS = 3530 мг/л, т.е. 3.5 г/л), и характеризующиеся высокими содержаниями Si (260 мг/л), В (120 мг/л), Br (8.9 мг/л), I (0.2 мг/л), Li (12 мг/л), Cs (0.65 мг/л), Rb (0.84 мг/л), Sr (0.25 мг/л), Ge (37 мкг/л), As (7.3 мг/л), Sb (0.45 мг/л), Hg (0.12 мкг/л), Mn (0.97 мг/л). Установлены также достаточно высокие содержания Ва, Мо, W (см. табл. 1). Таким образом, растворы обогащены летучими элементами и элементами, хорошо мигрирующими в щелочных растворах. Натриево-хлоридные нагретые воды разгружаются не только на Восточном термальном поле, но и в термальных выходах оз. Фумарольное и некоторых других местах.

Остальные типы вод (хлоридно-сульфатные, сульфатно-хлоридные, сульфатные, сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные, сульфатно-гидрокарбонатные и т.д. различного катионного состава), как считается, образуются в результате сложных процессов дифференциации натриево-хлоридных вод и их смешения с поверхностными гидрокарбонатными водами [Вулканизм..., 1974; Migdisov, Vychkov, 1998; Бычков, 2009]. Большинство изученных водных источников кальдеры Узон на различных термальных полях по Eh-pH параметрам попадают в узкую область I на диаграмме между pH 6 и 7 (см. рис. 11). Однако Eh источников сильно варьирует от -60 до 400 мВ. Помимо области I на Eh-pH диаграмме отчетливо различаются два параллельных тренда. Тренд II преимущественно составляют растворы, скапливающиеся в нефтяных закопшках, растворы грязевых вулканов и некоторых водных котлов, а тренд III — крупных водоемов термальных полей, грязевых котлов и сковородок. Четвертый тренд относится только к крупным озерам, сформированным на месте фреатических воронок: Банное, Серое, ОТП, Хлоридное, Фумарольное и Восьмерка. На диаграмме Eh-pH (см. рис. 11) точки, отражающие значения данных параметров для всей группы озер, водных и грязевых котлов образуют веер крутых зависимостей, исходящих из точки Eh = -100, pH = 6.0—6.5.

В табл. 1 в качестве примера приведены составы растворов двух источников, соответствующих **области I** — источника Термофильный с Eh -34 мВ и одного из источников, расположенного на площадке Парящий сапожок, I участка Восточного термального поля с Eh 284 мВ. Растворы ист. Термофильный натриево-гидрокарбонатные, но доля хлора и кальция в основном ионном составе достаточно высока. Минерализация (TDS), рассчитанная по сумме растворенных элементов, составляет 790 мг/л. Восстановительный характер раствора обеспечивается за счет присутствия в воде значительного количества H₂S — 23.2 мг/л. По сравнению с натрий-хлоридными растворами в воде ист. Термофильный содержания сурьмы на 4 порядка ниже, при этом общая минерализация ниже всего в 4.5 раза. Сурьма, по минералогическим данным и термодинамическим расчетам, отлагается первой из парогазовой смеси, формируя антимонитовый горизонт [Migdisov, Vychkov, 1998; Бычков, 2009]. Кроме того, на дне источника осаждаются сульфиды, содержащие в том числе сурьму [Лазарева, 2012]. Оба эти фактора приводят к тому, что содержание сурьмы в растворе источника низкое и составляет всего 0.019 мг/л (см. табл. 1). Примерно по той же причине содержание As, Mo и Si на 2—3 порядка ниже в растворе ист. Термофильный, чем в «первичных» натриево-хлоридных растворах. Содержания В, Cl, W, Rb, Br, Li, Cs, S

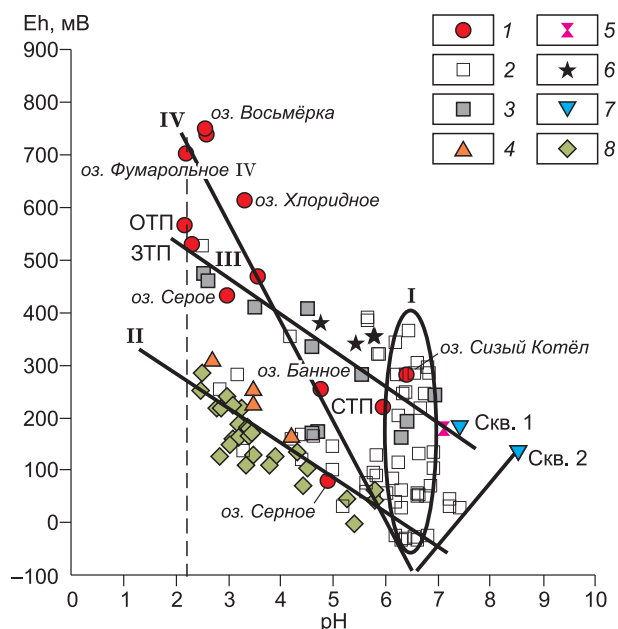


Таблица 1. Состав растворов некоторых источников и водоемов каледеры Узон

Параметр, компонент	Ед. изм.	Скв. 1.	Ист. Термофильный	Ист. на пл. Парящий сапожок	ПР НП	Ист. Яшерца	Оз. ОТП	Оз. Банное	Оз. Восьмерка
<i>T</i>	°C	92	70	66	61	77	30	35	14
pH	—	7,42	6,29	6,84	4,43	4,52	2,17	4,76	2,36
Eh	mB	184	-34	284	69	406	564	252	773
TDS	мг/л	3530	790	305	455	425	1940	285	878
Ca ²⁺	мг/л	70	32	21	17	23	23	9,9	4,4
Mg ²⁺	»	3,7	10	6,7	5,5	7,1	2,5	2,8	1,1
Na ⁺	»	1120	129	41	87	69	405	29	157
K ⁺	»	136	15	10,1	4,5	6,2	13,6	4,1	4,7
NH ₃ ⁺	»	Н.д.	0,3	Н.д.	Н.д.	Н.д.	6,88	Н.д.	5,0
HCO ₃ ⁻	»	4,831	490,9	123,5	<0,07	<0,07	<0,07	21,55	<0,07
SO ₄ ²⁻	»	139	12,9	59,92	165,4	232,9	898,7	123,8	458
H ₂ S	»	<1E-4	23,2	2,4	7,23	22,7	6,2	0,76	<0,2
Cl	»	2048	101,7	43	104,4	66,7	590	8,3	191
Li	мкг/л	12000	410	126	150	260	190	21	170
Be	»	0,057	0,036	0,02	0,1	0,49	0,2	0,067	0,16
B	»	120000	6700	2600	6100	4200	27000	380	13000
Al	»	29	6,5	135	15	63	15200	59	12000
Si	мг/л	260	130	74	120	130	72	63	85
P	мкг/л	17	260	200	44	75	55	150	15
Ti	»	3	0,49	1	2,4	2,9	31	0,83	7,2
V	»	0,74	0,15	0,68	0,5	0,99	31	0,38	68
Cr	»	0,7	0,29	0,09	0,25	0,24	1,87	0,42	1,8
Mn	»	970	860	430	660	690	200	220	110
Fe	»	150	110	36	130	1400	4600	110	23000
Co	»	0,15	0,052	0,047	0,031	1,1	1,18	0,038	18
Ni	»	<0,027	0,27	0,41	0,21	0,74	0,61	0,27	5,6
Cu	»	1,1	0,3	0,25	0,25	0,41	1,03	0,33	59
Zn	»	23	16	1,07	11	29	26	42	41
Ga	»	0,46	0,051	0,138	0,03	0,026	2,4	0,016	1,9
Ge	»	37	4	3,8	2,8	2,4	13,3	1,6	12
As	»	7300	55	105	160	650	250	11	410
Se	»	<0,16	0,39	0,32	0,36	0,29	1,1	<0,22	0,27
Br	»	8900	330	152	410	270	2000	20	480

Rb	840	35	29	13	15	53	9.5	18
Sr	250	170	88	69	100	93	61	9.4
Y	0.017	0.035	0.03	0.98	0.23	5.1	0.1	7.8
Zr	0.018	0.014	0.006	0.0096	0.0093	0.107	0.0062	0.23
Nb	0.0035	0.00052	0.0003	0.0003	0.00078	0.001	0.00097	0.0012
Mo	21	0.023	0.033	0.017	0.46	0.079	0.022	0.93
Ag	0.0073	0.011	< 0.1	0.0062	0.01	< 0.1	0.024	0.003
Cd	0.036	0.0081	0.01	0.0043	0.064	0.055	0.0064	0.6
Sn	0.023	0.055	0.023	0.029	0.019	0.114	0.022	0.062
Sb	460	0.019	2.9	0.0094	150	1.36	0.1	64
Te	0.11	0.01	0.003	0.004	0.01	0.07	0.004	0.086
I	200	37	16.3	43	29	155	2.9	18
Cs	650	17	3.6	3.1	3.9	52	2	5.4
Ba	24	130	57	95	120	62	45	10
Hf	0.0061	0.0011	0.0007	0.0011	0.00074	0.006	0.0006	0.021
Ta	0.0024	0.00039	0.0004	0.0004	0.0003	0.0024	0.0029	0.0014
W	5.6	0.26	0.131	0.0007	0.002	0.27	0.012	0.012
Hg	0.12	0.1	0.1	0.094	Н.д.	0.38	0.068	0.079
Tl	0.006	0.00075	< 3E-4	0.00066	0.041	0.007	0.0012	0.32
Pb	0.05	0.14	0.089	0.14	0.097	0.58	0.22	0.26
Bi	0.0049	< 86E-5	0.0019	< 86E-5	0.00087	0.0069	0.0014	0.0016
Th	0.004	0.00055	0.0003	0.00075	0.0006	0.0075	0.0013	0.022
U	0.0026	0.0017	0.0021	0.026	0.0067	0.059	0.0013	0.66

Примечание. ПР НП — поровые растворы продуктивной закопущки Нефтяной площадки, ОГП — Оранжевое термальное поле, Н.д. — нет данных.

и Te, Mn, Zr, Fe, Zn, Sr, U в растворе ист. Термофильный на 1—1.5 порядка меньше по сравнению с натрий-хлоридными растворами при равных концентрациях Be и Hg. В растворе ист. Термофильный содержание большинства элементов ниже по сравнению с натриево-хлоридными растворами, за исключением P, Ni, Ba, Pb, Mg, Se, Sn, Y, Ag.

Второй источник, относящийся к области I, рассматриваемый авторами для сравнения, расположен на площадке Парящий сапожок, имеет еще более низкую минерализацию (TDS 305 мг/л) и Eh = 284 мВ. В основном ионном составе, как и в ист. Термофильный, преобладают гидрокарбонат-ион и натрий, но доли хлорид-иона, сульфат-иона и кальция значительно больше. Концентрация H₂S по сравнению с раствором ист. Термофильный снижается в 10 раз, содержание микроэлементов ниже или на том же уровне (см. табл. 1).

Таким образом, окислительно-восстановительный потенциал в растворах этих источников контролируется формами нахождения серы.

Тренду II соответствуют в основном поровые растворы нефтяного поля и Северного термального поля. В данной работе приведен состав растворов самой продуктивной закопущки (ПР НП в табл. 1). Растворы натриево-хлоридно-сульфатного состава имеют pH = 4.4 и Eh = 69 мВ, минерализацию 455 мг/л, содержание H₂S 7.2 мг/л. Содержания Li, B, Si, Mn, As, Br, I в поровых растворах нефтяной площадки, так же как и элементов, хорошо мигрирующих в кислых растворах (Ni, Y, Pb, U), достаточно высокие. С нашей точки зрения, хлоридно-сульфатные и сульфатно-хлоридные воды формируются здесь за счет смешения хлоридных термальных растворов, поступающих с глубины, и сульфатных растворов, формирующихся в поверхностных условиях в результате окислительного выщелачивания сульфидсодержащих отложений.

Раствор открытого ист. Ящерица по сравнению с растворами в закопущках еще более окислен и относится к тренду III на Eh-pH диаграмме (см. рис. 11). При сходной минерализации растворов (425 мг/л), содержание сульфат-иона и H₂S (22.7 мг/л) выше в

ист. Ящерица; Eh раствора составляет 406 мВ. Основными потенциал-образующими ионами здесь, скорее всего, является Fe^{3+} и сульфат-ион. Содержание железа в растворе ист. Ящерица достигает 1400 мг/л. Поступающие из глубины газогидротермы приносят в раствор восстановленные формы серы, а взаимодействие с кислородом воздуха обеспечивает появление Fe^{3+} . Помимо железа, в растворе ист. Ящерица по сравнению с поровыми растворами увеличивается содержание Al, V, Co, Ni, Cu, Zn. Но содержание почти всех элементов, характерных для натриево-хлоридных растворов, даже выше, чем в поровых растворах Нефтяной площадки, поскольку по открытому каналу газогидротермы свободно поступают к поверхности и не успевают «разгрузиться».

Наиболее низкий pH (2.2) и наиболее высокий Eh (564 мВ) тренда III соответствуют крупному водоему Оранжевого термального поля (ОТП в табл. 1). В данном случае смешение глубинных термальных и окисленных поверхностных растворов проявлено еще больше, чем в ист. Ящерица. Растворы водоема натриево-хлоридно-сульфатного состава имеют значительную минерализацию — 1940 мг/л. Водоем Оранжевого поля располагается на месте крупных воронок и приток термальных растворов с глубины обеспечивает высокое содержание B, Si, Br, I, а окислительные поверхностные процессы определяют концентрации Al (15200 мкг/л), элементов группы железа ($\text{Fe} = 4600$ мкг/л) и элементов-гидролизатов, хорошо мигрирующих в кислых условиях (см. табл. 1).

Тренд IV. Фреатические воронки имеют глубину более 23—25 м. Наименее окисленные растворы в сравнении с другими озерами, заполняющими воронки фреатического взрыва, установлены в оз. Банное. Минерализация раствора невысокая — 285 мг/л, pH — 4.8, Eh 252 мВ. Растворы преимущественно сульфатно-натриевые, но доля гидрокарбонат-иона, кальция и магния достаточно большая. Невысокое содержание H_2S в растворе объясняется тем, что сульфид-ион активно выпадает из раствора в виде пирита в равновесии с самородной серой. Донный осадок озера представлен крупными, до 3 мм в диаметре, полусферами самородной серы, которая содержит большое количество микрокристаллов пирита. Полусферические агрегаты серы образуются на глубине воронки, формируя на поверхности озера пену, вместе с пузырьчатой пленкой сульфидов. Из всех рассматриваемых в данной статье растворов в оз. Банное содержится наименьшая доля элементов, приносимых натрий-хлоридными растворами. Участок Восточного термального поля находится на периферии термальной аномалии. Во многих источниках отлагается самородная сера. Этот факт объясняется дифференциацией газогидротерм, поступающих с глубины [Migdisov, Vuchkov, 1998; Бычков, 2009]. В микроэлементном составе раствора оз. Банное фиксируются достаточно высокие содержания элементов группы железа, хорошо мигрирующие в сульфатных растворах.

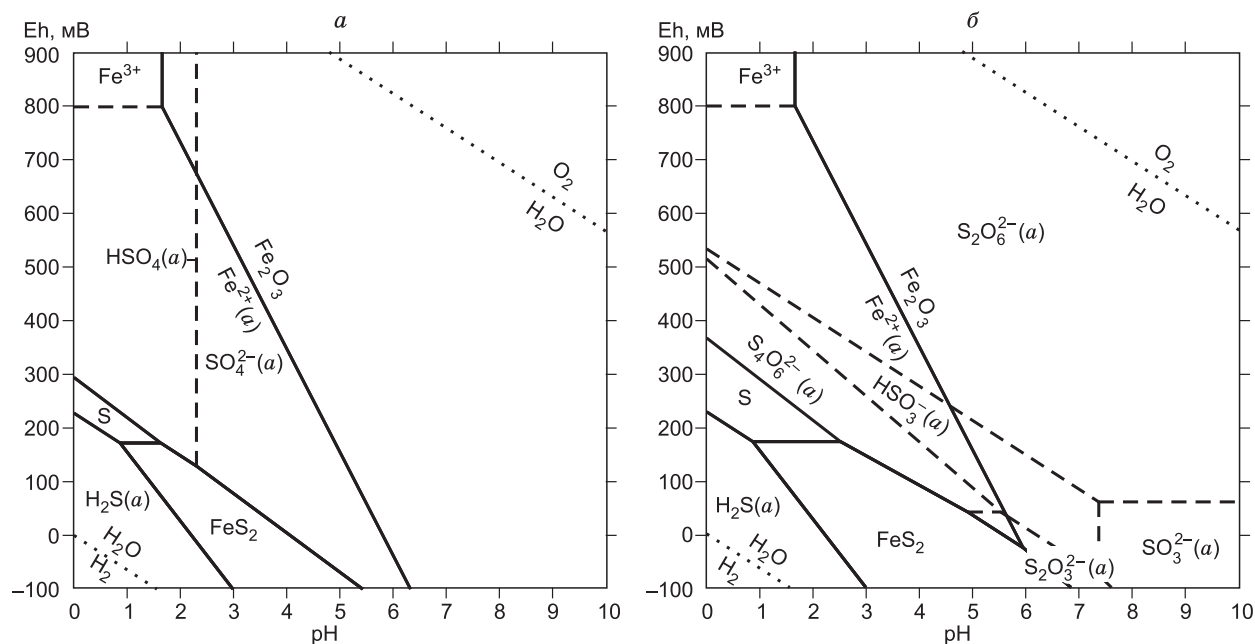
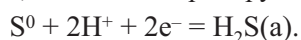


Рис. 12. Eh-pH диаграммы (а), описывающие поля устойчивости стабильных форм серы и (б) метастабильных соединений серы для системы S—Fe—H₂O при 50 °С и содержаний S и Fe соответствующих термальному раствору скв. № 1.

Штриховые линии—границы устойчивости аква-ионов, сплошные — границы устойчивости твердых фаз.

Восьмерка имеет статус озера, но в целом представляет собой крупный грязевой котел, уже не горячий на поверхности ($T = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$). Растворы натриево-хлоридно-сульфатные с большой долей железа и алюминия в основном ионном составе. Минерализация раствора — 880 мг/л, рН = 2.4, Eh = 770 мВ. По берегам озера есть два источника, обеспечивающих приток натриево-хлоридных термальных растворов, и высокие содержания поступающих с ними элементов. Здесь рН близко водоему Оранжевого термального поля (ОТП), но Eh и минерализация отличаются. Как для растворов водоема Оранжевого поля, так и для кислых сульфатных растворов оз. Восьмерка, образующихся при окислении сульфидного материала, характерны высокие содержания железа, алюминия и других элементов-гидролизатов.

Сопоставление Eh-рН параметров с составом новообразованных рудных минералов в отложениях термальных проявлений проведено в работах [Алехин и др., 1973; Вулканизм..., 1974]. Ю.В. Алехиным с соавторами [1973] было установлено закономерное распределение точек на Eh-рН диаграмме, соответствующее тренду II, и высказано мнение, что оно контролируется потенциал-определяющей реакцией:



Многие авторы полагали, что равновесие форм серы во многом определяет параметры растворов и условия рудообразования в кальдере Узон [Алехин и др., 1987; Карпов, 1988; Сорокин и др., 1988; Migdisov, Vuchkov, 1998; Бычков, 2009]. Сера отличается большим разнообразием форм и ионов в растворе, большинство из которых метастабильны. Но именно метастабильные формы, как правило, играют главную роль в переносе элементов. Давно обсуждается высокая миграционная способность тиосульфатных и полиитионатных комплексов благородных металлов. В активных гидротермальных системах давно установлено присутствие метастабильных комплексов. Современные методики позволяют определять ряд форм серы в растворе, что дает возможность обсуждать закономерности их распределения [Xu et al., 1998, 2000]. В растворах кальдеры Узон также были определены сероводород, тиосульфат, сульфит, сульфат. Было показано, что значительная доля серы в растворах кальдеры Узон находится в виде растворенной серы и серы нулевой валентности, содержащейся в соединениях типа H_2S_n [Бычков, 2009].

Воспользовавшись приемом, применяемым для выявления полей устойчивости метастабильных фаз [Kelsall, Thompson, 1993], авторы провели несложные расчеты и построили две Eh-рН диаграммы для системы S—Fe—вода при 50 °C и концентрациях элементов, соответствующих термальному раствору из скважины № 1. Данные для расчета диаграмм приведены в табл. 2. Первая диаграмма описывает поля устойчивости стабильных форм серы и железа (рис. 12, а), вторая — метастабильных форм серы

Таблица 2. Данные, использованные для построения Eh-рН диаграмм

Фаза, анион, комплекс	ΔG^0_{298} (Kcal/mol)	Фаза, анион, комплекс	ΔG^0_{298} (Kcal/mol)
Для стабильных форм серы		Для метастабильных форм серы	
FeO	-58.300	FeO	-58.300
Fe ₂ O ₃	-175.773	Fe ₂ O ₃	-175.773
Fe ₃ O ₄	-240.583	Fe ₃ O ₄	-240.583
FeO*OH	-115.067	FeO*OH	-115.067
FeS ₂	-38.027	FeS ₂	-38.027
S	0.000	S	0.000
Fe ³⁺ _(a)	-3.445	Fe ³⁺ _(a)	-3.445
Fe ²⁺ _(a)	-21.854	Fe ²⁺ _(a)	-21.854
H ₂ S _(a)	-6.307	H ₂ S _(a)	-6.307
HS ⁻ _(a)	3.485	HS ⁻ _(a)	3.485
HSO ₃ ⁻ _(a)	-124.104	HSO ₃ ⁻ _(a)	-124.104
S ²⁻ _(a)	21.657	S ²⁻ _(a)	21.657
S ₂ ²⁻ _(a)	20.127	S ₂ ²⁻ _(a)	20.127
SO ₃ ²⁻ _(a)	-113.216	SO ₃ ²⁻ _(a)	-113.216
S ₂ O ₃ ²⁻ _(a)	-121.276	S ₂ O ₃ ²⁻ _(a)	-121.276
S ₂ O ₆ ²⁻ _(a)	-227.435	S ₂ O ₆ ²⁻ _(a)	-227.435
S ₄ O ₆ ²⁻ _(a)	-244.869	S ₄ O ₆ ²⁻ _(a)	-244.869
HSO ₄ ⁻ _(a)	-177.916	—	—
SO ₄ ²⁻ _(a)	-174.510	—	—

Примечание. Концентрации S = 1.447E-03, Fe = 2.700E-06, температура 50 °C, давление — 1 атмосфера.

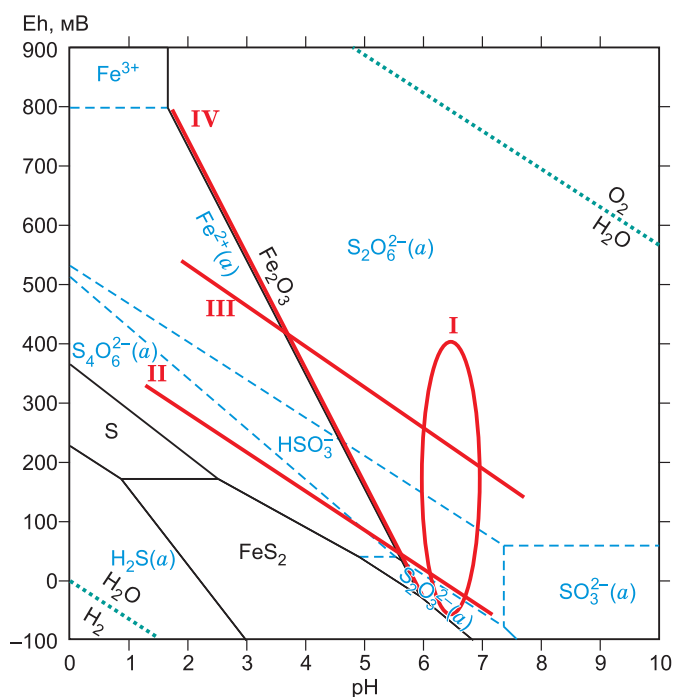


Рис. 13. Eh-pH диаграмма для метастабильных соединений серы и стабильных соединений железа в сравнении с трендами параметров растворов кальдеры Узон (см. рис. 11).

Штриховые линии — границы устойчивости аква-ионов, сплошные черные — границы устойчивости твердых фаз.

(см. рис. 12, б). При построении второй диаграммы были исключены из расчета $\text{HSO}_4^-(a)$ и $\text{SO}_4^{2-}(a)$. Для иллюстрации авторами при расчете был взят небольшой набор данных о формах нахождения серы, для которых ранее уже были проведены расчеты в подобной системе [Kelsall, Thompson, 1993].

Наложение данных о Eh-pH параметрах растворов кальдеры Узон на диаграмму (рис. 13) показывает, что выделенные области и тренды достаточно хорошо сопоставляются с границами устойчивости форм серы и железа. **Область I** близка к границе поля метастабильной формы SO_3^{2-} и характеризует предельно кислотные формы в скважинах 1 и 2 и их границу с сульфатными формами.

Тренд II близок к линии устойчивости H_2S и FeS_2 . Некоторое несовпадение может быть легко объяснено, в меньшей мере, погрешностью при измерении Eh, а также тем, что расчетное равновесие всегда отличается от реального. **Тренд III**, вероятнее всего, описывает окисление HSO_3^- до $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, или более сложный переход от тиосульфатной формы серы в полиитионатную. **Тренд IV** очевидно соответствует границе устойчивости Fe^{2+} и его окисления до Fe^{3+} , что обуславливает формирование оксидов/гидроксидов железа.

Очевидно, формы нахождения серы и железа и реакции перехода одной в другую намного сложнее, чем можно описать приведенной диаграммой. При иллюстрации авторы не учитывали газообразные формы и формы в растворе с нулевой валентностью. Следует отметить, что за исключением оз. Восьмерка все источники, в которых обнаружены нефтиды и естественные выходы нефтяного поля, относятся к **тренду III** и только растворы в закопашках ложатся на **тренд II**, характеризующий границу между FeS_2 (присутствующем в нефтяном поле) и сульфат-ионом.

Микроэлементный состав нефти. Содержания микроэлементов в нефти различных месторождений обсуждалось многими исследователями, но, как правило, анализировались продукты озоления [Пунанова, 1974, 1998; Filby, 1975, 1994; Нукунов и др., 2001; Szatmari et al., 2011]. Закономерности распределения элементов в нефти рассматривают с нескольких позиций: геолого-геохимической, промышленно-сырьевой, технологической и экологической. Считается, что при изучении процессов нефтеобразования особую информативность имеют «биогенные» элементы: V, Ni, Fe, Co, Cr, Zn, As, Pb, Au, Br и др. [Пунанова, 1998]. Широкое применение нашли данные о содержании V, Ni и S, поскольку были предложены в качестве индикаторов обстановки формирования нефтяных бассейнов [Lewan, 1984; Galarraga et al., 2008].

Первые данные о содержании некоторых микроэлементов в нефти Узона были получены в 90-х годах прошлого века методом атомно-абсорбционного анализа с предварительным разложением кислотами в вакуумной бомбе [Кудрявцева и др., 1993]. По результатам этого определения, содержания большинства из проанализированных элементов выше, чем полученные в данном исследовании, и только некоторых сопоставимы (см. табл. 3). Методы анализа и разложения достаточно сильно различаются и судить о причинах отличий не вполне корректно. Проводить сопоставления и предполагать возможность изменения содержаний элементов во времени в данном случае также некорректно.

Кроме того, данные о составе «водных и органических фаз» образцов, собранных на Нефтяной площадке кальдеры Узон, полученные методом ICP-MS, опубликованы в 2013 г. [Варфоломеев, 2013, с. 399]. Судя по описанию, анализировалась нефтяная пленка и отстоявшийся раствор, подобные тем, что были получены нами при отборе проб нефти (см. рис. 7). Но, к сожалению, ни метода отбора образцов, ни метода подготовки проб для анализа в работе не приводится. Содержания некоторых элементов, опубликованные С.Д. Варфоломеевым [2013], сопоставимы с содержаниями, полученными в данном

Таблица 3. Содержание элементов в нефти кальдеры Узон (г/т), среднее содержание в нефти Западной Сибири (ЗС, г/т) и среднее содержание элементов в земной коре (УСС, г/т)

Элемент	Нефть кальдеры Узон		[1]	[2]	Нефть ЗС [3]	УСС [4]
	Данное исследование					
	сентябрь 2011	сентябрь 2012				
Li	0.00073	0.00061	0.1459	—	—	20
Be	0.000028	0.000045	0.00032	0.027	—	3
B	0.30	0.14	1.8	—	—	15
Na	37.0	28.0	28.5	—	25.7	28 900
Mg	1.15	0.30	3.08	9.0	3.7	13 300
Al	0.875	0.660	123.7	0.280	2.0	80 400
Si	9.0	10.0	7 979.0	—	—	308 000
P	43.8	30.3	12.98	—	—	700
S	22 400	9 300	12 245.8	—	—	62
Cl	32.5	51.5	—	—	—	370
K	1.4	1.63	8.2	—	—	28 000
Ca	7.3	7.63	8.46	—	—	30 000
Ti	1.38	0.83	40.91	—	1 800	3 000
V	0.0225	0.018	1.27	0.062	8.6	60
Cr	0.235	0.175	0.800	0.490	31.672	35
Mn	0.094	0.039	2.9	0.46	0.235	600
Fe	1.990	1.400	4 398.700	20.500	80.490	35 000
Co	0.00470	0.0034	1.120	0.061	0.0134	10
Ni	0.180	0.184	0.292	0.024	3.396	20
Cu	0.091	0.104	1.635	5.280	1.458	25
Zn	0.270	0.184	1.962	3.600	3.520	71
Ga	0.00224	0.0027	0.113	—	0.110	17
Ge	0.0160	0.0348	0.0566	—	—	1.6
As	28.100	6.500	33.960	—	0.190	1.5
Se	0.010	0.018	0.07	—	—	50
Br	0.025	0.0253	2.450	—	—	1.6
Rb	0.0026	0.0030	0.0142	—	0.0305	112
Sr	0.0528	0.0472	0.812	< 0.0020	0.340	350
Y	0.0037	0.0039	0.0225	—	0.0016	22
Zr	0.0071	0.0204	0.984	—	0.0822	190
Nb	0.00093	0.00037	<	—	0.0016	25
Mo	0.156	0.107	0.0585	—	—	1.5
Cd	0.0213	0.0163	0.0045	0.020	0.0135	0.098
Sn	0.180	0.140	0.0318	1.100	0.320	5.5
Sb	0.00315	0.002	0.0199	—	0.0023	0.2
I	0.036	0.028	—	—	—	1.4
Cs	0.00018	0.00016	0.0049	—	0.0044	3.7
Ba	0.0673	0.0707	5.400	—	0.180	550
Hf	0.0033	0.0083	0.0319	—	0.0033	5.8
Ta	0.00012	0.00049	0.0268	—	0.0022	2.2
W	0.00988	0.00225	0.0069	—	0.0012	2.2
Ir	0.000012	0.000026	<	—	0.000087	0.00002
Pt	0.000853	0.001235	<	—	0.000383	0.0005
Au	0.000067	0.000135	<	—	0.00016	0.0018
Hg	0.0258	0.0696	3.400	—	0.0015	0.05
Tl	0.00037	0.00021	0.0029	—	0.0215	0.75
Pb	0.0786	0.0651	0.137	0.650	0.0965	20
Bi	0.0303	0.0348	0.0017	—	0.0127	127
Th	0.00016	0.000123	0.0088	—	0.0003	10.7
U	0.00060	0.00071	0.005	—	0.134	2.8

Примечание. Прочерк — нет данных; [1] — Варфоломеев, 2013; [2] — Кудрявцева и др., 1993; [3] — Федоров и др., 2007; [4] — Taylor, McLennan, 1995.

исследовании (см. табл. 3), но для большинства элементов выше, в некоторых случаях на 1—2 порядка. Причиной таких расхождений могут быть условия отбора проб нефти. Поскольку она собирается с поверхности раствора, то неизбежно на первом этапе пробоотбора в пробу попадает минеральная взвесь. Если доля нефти, перемещенной в пробирку из делительной воронки достаточно велика, то нефть отстаивается выше минеральной взвеси и раствора (см. рис. 7). Сравнимая результаты нашего исследования и литературные данные [Кудрявцева и др., 1993; Варфоломеев, 2013], авторы задались вопросом, не может ли причина различий быть в том, что в нефти остается переменное количество минеральных частиц. Поэтому наши образцы нефти были исследованы в проходящем свете при помощи оптического микроскопа Axio Imager.A1 (Zeiss, Германия), снабженного цифровыми камерами и программным обеспечением Axio Vision 4.8 и позволяющего различать объекты размером до 0.5 мкм. В обоих пробах нефти, собранной авторами, не установлено видимых минеральных частиц. Можно предположить, что существует резкая геохимическая неоднородность нефти кальдеры Узон и/или содержания микроэлементов сильно варьируют в зависимости от сезона и года, поэтому на данный момент некорректно проводить сравнение результатов с данными других авторов, имея в виду различие в методах исследования и недостаток знаний о методе подготовки проб. В дальнейшем при обсуждении микроэлементного состава авторы опираются преимущественно на собственные результаты.

Содержание S в нефти, собранной в осенний период, составляет 2.2 % в 2011 г. и 0.9 % в 2012 г. Это самое большое различие, зафиксированное для элемента в нефти Узона, собранной в различные годы. Полученные данные о содержании серы сопоставимы с данными О.К. Баженовой, опубликованными в 1998 г. [Bazhenova et al., 1998]. Содержания более 10 г/т установлены для Na, P и Cl, от 1 до 10 г/т — для Mg, Si, Ca, K, Ti, Fe, от 0.1 до 1 г/т — для B, Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Mo и Sn, от 0.01 до 0.1 г/т — для V, Mn, Ge, Se, Br, Sr, Cd, I, Ba, Hg, Pb и Bi, менее 0.01 г/т — для Li, Be, Co, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Sb, Cs, Hf, Ta, W, Tl, Th, U (см. табл. 3).

Считается, что содержание V, Mo, Br и Hg в нефтях всегда превышают средние содержания в земной коре [Нукенов и др., 2001]. Для нефти кальдеры Узон это утверждение не выполняется: только содержания серы (2.2 и 0.9 %), мышьяка (28 и 6.5 г/т) и ртути (0.026 и 0.07 г/т) превышают средние содержания элементов в земной коре (см. табл. 3). Проведено сравнение данных о содержании микроэлементов в нефти кальдеры Узон со средним содержанием в нефтях Западной Сибири, рассчитанных по результатам, которые были получены также методом ICP-MS [Федоров и др., 2007]. Как справедливо отмечает Ю.Н. Федоров: «Главная геохимическая особенность нефти заключается в предельно низком содержании большинства элементов» [Федоров и др., 2007, с. 385]. Но содержания большинства элементов в нефти кальдеры Узон еще ниже, чем в описываемых бассейновых нефтях Западной Сибири (см. табл. 3, рис. 14). Небольшое количество элементов находится на том же уровне. Содержания As, W, Hg резко, а Pt заметно превышают содержания этих элементов в нефтях Западной Сибири. На порядок выше содержания вольфрама и ртути, а содержание мышьяка — на 4 порядка. К сожалению, Ю.Н. Федоров с соавторами не приводят результаты определения многих элементов, которые характерны для геохимических характеристик нефти кальдеры Узон.

Сопоставление содержания элементов в нефти и растворе указывают как на общность геохимических особенностей — тип нормированных спектров во многом подобен (рис. 15), так и существенные отличия. Совпадают пики B, S, Cl, As, Se, Br, Cd, I, Hg и Pb. Распределение Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Nb, Sn в нефти и растворе различается наиболее сильно. Многие из перечисленных элементов используют в генетических интерпретациях. Уровень концентраций V и Ni в нефти Узона соответствует уровню, который для бассейновых нефтей свидетельствует о накоплении нефтематеринских пород в наземной окислительной обстановке (рис. 16). Однако вторичные процессы (катагенез, биодеградация и миграция) приводят к изменению состава нефти и содержания микроэлементов в ней [Пуанова, 1998]. Следовательно, если предполагать, что нефть формировалась на некоторых глубинах и мигрировала к поверхности по ослабленным зонам, следует учитывать возможное изменение содержания микроэлементов в ней относительно исходного. Экспериментальными исследованиями было показано снижение концентрации V, Ni и Co в нефти при миграции [Пуанова, Чахмахчев, 1992; Пуанова, 1998].

Общность геохимических параметров нефти и термального раствора предполагает не только обмен элементами между этими веществами, но и возможное частичное равновесие, хотя нельзя исключать нахождение элементов в нефти в виде взвешенных наночастиц минералов и/или коллоидов.

Анализ биоразнообразия микробных сообществ в образцах грунта Восточного термального поля. В работе исследовали три образца грунта, взятых в Восточном термальном поле: ист. Ящерица, закопушка в точке У-3-12-К и закопушка в точке У-3-4-9/12 (табл. 4, 5). Анализ микробного состава первого образца проводили методом пиросеквенирования, двух других — методом 16S рРНК библиотек с последующим секвенированием по Сэнгеру.

В закопушке, недалеко от оз. Хлоридное, вдали от основного нефтепроявления кальдеры Узон (обр. У-3-12-К) обнаружено 77 близкородственных последовательностей гена 16S рРНК архей. Все пос-

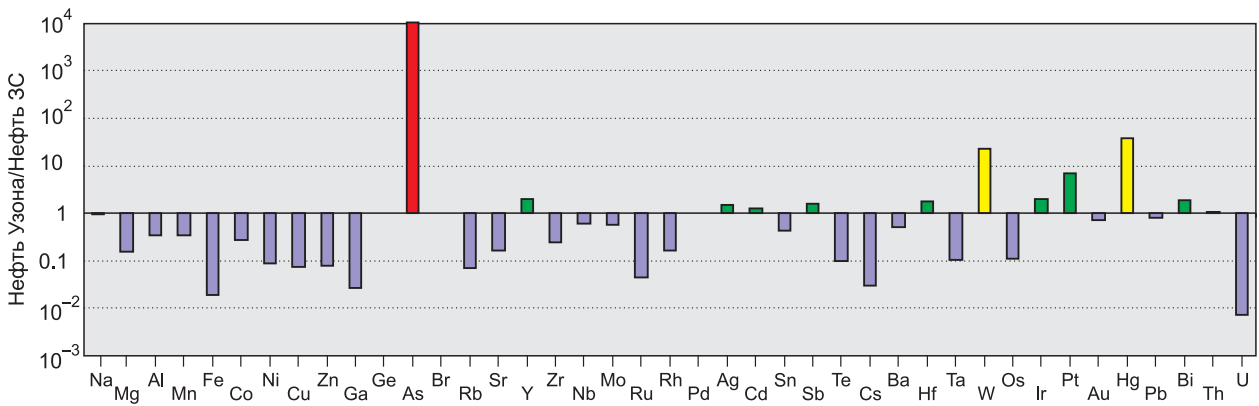


Рис. 14. Сопоставление содержания элементов в нефти кальдеры Узон (наши данные) и Западной Сибири [Федоров и др., 2007].

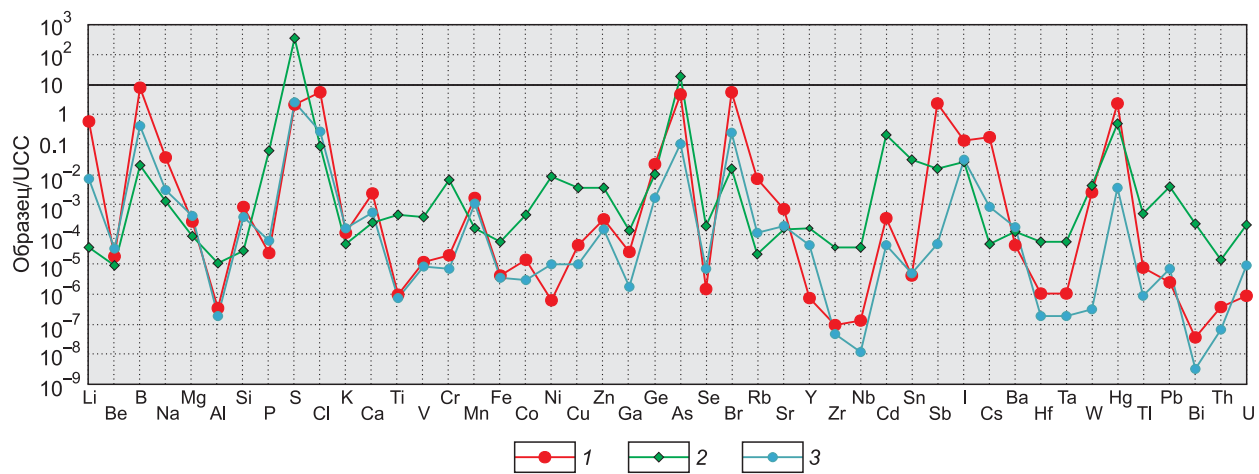


Рис. 15. Сравнение содержаний элементов в нефти, хлоридно-натриевых термальных растворах и сопутствующих нефти термальных поровых растворах из закопшек Нефтяного поля кальдеры Узон (образцы отобраны в 2011 г.).

Содержания элементов нормированы на среднее содержание в земной коре [Taylor, McLennan, 1995].
 1 — раствор из скважины, 2 — нефть, 3 — поровый раствор.

ледовательности имеют высокую гомологию с последовательностями некультивируемых микроорганизмов *Thermoplasmatales_archaeon_clone_Kam37_plA_Ir140* и относятся к типу *Euryarcheota*, порядку *Thermoplasmatales*, семейству *Picrophilaceae*, роду *Picrophilus*. Порядок *Thermoplasmatales* уже выявляли ранее в качестве одного из доминирующих таксонов среди архей микробного сообщества Восточного термального поля кальдеры Узон [Mardanov et al., 2011]. Этот порядок объединяет умеренно термофильные, ацидофильные археи, окисляющие органические субстраты аэробно или в анаэробных условиях за счет восстановления серы [Huber, 2006]. Следует отметить, что в закопшке У-3-4-9/12, взятой в нефтяном поле в точке с максимальным проявлением нефти, последовательностей гена 16S рРНК архей выявлено не было.

В результате пиросеквенирования варибельного участка V3 гена 16S рРНК для ист. Ящерица, расположенного на нефтяном поле, было получено более 40000 независимых последовательностей и проведено определение их таксономической принадлежности. Установлено, что преобладающей группой в сообществе источника являются бактерии. Археи составляют 2 % (около 700 последовательностей, см. табл. 4). Среди обнаруженных последовательностей идентифицированы представители пяти типов архей. Наибольшую долю в естественном выходе составляют представители *Crenarchaeota* — 85.3 %; 2.6 % последовательностей принадлежит типу *Korarchaeota*; 2.2 — *Thaumarchaeota*; 0.6 — *Euryarchaeota* и 0.1 — *Nanoarchaeota*. 9.2 % представляют собой последовательности некультивируемых архей.

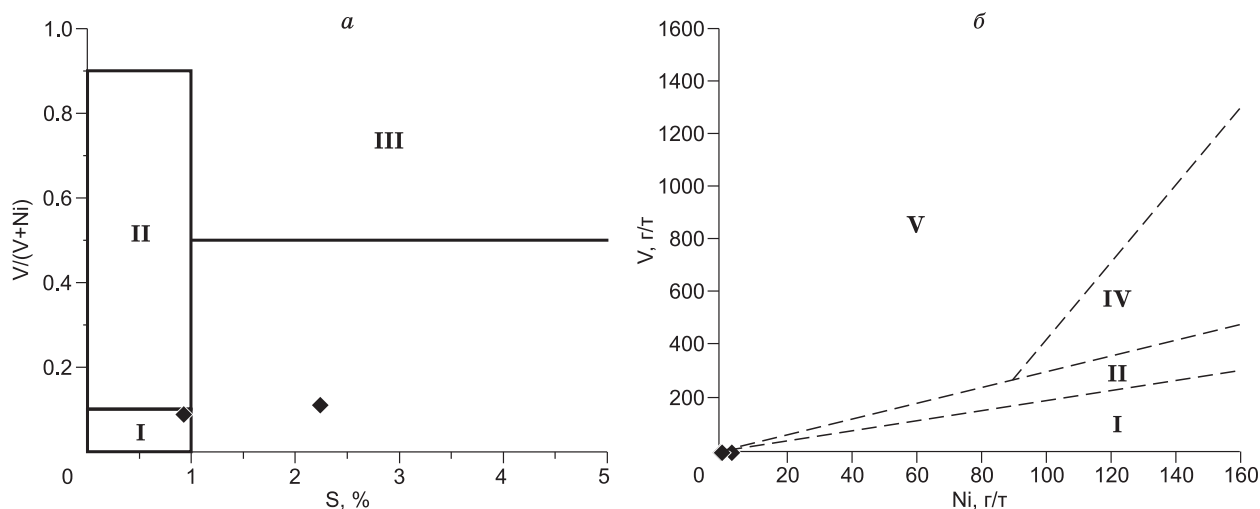


Рис. 16. Диаграммы, используемые для реконструкции условий осадконакопления нефтематеринских пород: (а) в зависимости от отношения $V/(V + Ni)$ и содержания серы [Lewan, 1984]; (б) в зависимости от содержания V и Ni [Galarraga, 2008].

I — наземные окислительные (terrestrial oxic), II — морские-наземные субокисленные (marine-terrestrial disoxic-suboxic), III — морские карбонатные неокисленные (carbonate marine anoxic), IV — морские эвксинные карбонатные (marine euxinic carbonatic), V — морские неокисленные сланцево-карбонатные (marine anoxic shale-carbonatic). Ромбы — пробы нефти из кальдеры Узон показывают их несоответствие полям, реконструирующим условия осадконакопления.

Следует отметить, что использованные методы анализа биоразнообразия микробных сообществ (метод 16S рРНК библиотек, методы массового параллельного секвенирования) отличаются по количеству анализируемых последовательностей, по специфичности использованных праймеров, по размеру анализируемых фрагментов гена 16S рРНК. Это приводит к существенным отличиям в количественном соотношении последовательностей эубактерий и архей. Так, при использовании универсальных праймеров для определения состава микробного сообщества ист. Ящерица количество архейных последовательностей составило приблизительно 2 % от общего количества (см. табл. 4, собственные данные), в то же время использование специфических архейных праймеров привело к резкому увеличению представленности архейных последовательностей в образце, что видно по данным о биоразнообразии подземных вод и термальных источников (см. табл. 4) [Mardanov et al., 2011; Марданов, 2013]. Различиями в методах анализа можно объяснить сильно варьирующие данные о количестве архей в ист. Заварзина, полученные разными исследователями (см. табл. 5) [Гумеров и др., 2011; Burgess et al., 2012; Rozanov et al., 2014].

Количество архейных последовательностей, обнаруживаемых методами клонирования и пиросеквенирования в термальных местообитаниях, в том числе и в камчатских термах широко варьирует от 4.5 до 38 % [Гумеров и др., 2011; Wemheuer et al., 2013], и наиболее часто для данного типа экосистем отмечается факт преобладания в их составе бактерий [Wang et al., 2013]. Тем не менее в северной части Восточного термального поля кальдеры Узон ($54^{\circ}30.056$ с.ш., $160^{\circ}00.107$ в.д.) в 2008 г. было обнаружено, что архейные последовательности в образце подземных вод составили более 70 % [Mardanov et al., 2011]. Также по данным А.В. Марданова [2013] в пробах микробных сообществ четырех источников с рН от 3.5 до 5.6 и с различной температурой археи составляли значительную, а в некоторых — большую часть микробных сообществ (см. табл. 4).

Качественный и количественный состав архей, обнаруженных методом пиросеквенирования в закопашке в северной части Восточного термального поля [Mardanov et al., 2011] и в ист. Ящерица (собственные данные) значительно различаются (см. табл. 4, 5). В ист. Ящерица не обнаружены порядки типа *Crenarchaeota* — *Fervidococcales* и *Acidilobales*, однако обнаружен порядок *Desulfurococcales*. Другие малочисленные порядки данного типа — *Thermoproteales* и *Sulfolobales* представлены значительно большим процентом последовательностей. В естественном выходе в небольшом количестве обнаружены представители типа *Euryarchaeota* — порядки *Thermoplasmatales* и *Methanosarcinales*. Причем многочисленный в закопашке порядок *Thermoplasmatales* в естественном выходе представлен всего 0.3 % последовательностей. В естественном выходе были дополнительно обнаружены еще три типа архей.

Таким образом, разнообразие архей, обнаруженных в источнике, значительно выше, чем в закопашке, а количество архейных последовательностей многократно ниже.

Таблица 4. Сравнение состава архей, обнаруженных вблизи Нефтяной площадки Восточного термального поля кальдеры Узон

Параметр	Ист. Ящерица*	ГК 1884 [Mardanov et al., 2011]	ГК 1805 [Mardanov, 2013]	ГК 1807 [Mardanov, 2013]	ГК 1810 [Mardanov, 2013]	ГК 1818 [Mardanov, 2013]	Заколушка У03-12-4-9*
Координаты	54°30'1.10"N; 160°0'6.11"E	54°30.056' N; 160° 00.107' E	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	54°30'01.5"N; 160°00'05.4"E
pH	4.52	4.0	3.7	5.6	4.1	3.5	4.43
Температура, °С	79	50	60	86	89—91	80	71

Качественный состав (доля от общего числа последовательностей архей), %

Тип	Порядок	Метод массового параллельного секвенирования							Метод 16S рРНК библиотек
		85.4	59	91	68	65	83.1	—	
<i>Crenarchaeota</i>	<i>Fervidococcales</i>	—	9	—	—	—	—	—	—
	<i>Aciditobales</i>	—	1	13	25.7	3	64	—	—
	<i>Sulfobales</i>	29	1	55	33.4	46	18.8	—	—
	<i>Thermoproteales</i>	32.5	1	6	4	15	—	—	—
	<i>Desulfurococcales</i>	0.2	—	—	—	—	—	—	—
	Другие crenarchaeota	23.7	47	17	4.9	1	0.3	—	—
<i>Euryarchaeota</i>	<i>Thermoplasmatales</i>	0.6	39	3	0.9	7	7.8	—	—
	<i>Methanosarcinales</i>	0.3	39	2	0.6	2	—	—	—
	<i>Halobacteriales</i>	—	—	1	0.3	5	7.8	—	—
<i>Korarchaeota</i>	2.6	—	—	—	—	—	—	—	
<i>Nanoarchaeota</i>	0.1	—	5	1.8	24	4.9	—	—	
<i>Thaumarchaeota</i>	2.2	—	—	27.0	—	2	—	—	
Другие	—	2	1	2.3	4	2.2	—	—	
Доля архей от общего числа последовательностей, %	2	65.5	56.5	52.4	47.4	86.8	0	—	

Примечание. ГК — грязевой котел.

* Анализ проведен в настоящей работе.

Таблица 5. Сравнение состава архей, обнаруженных в различных точках Восточного термального поля кальдеры Узон

Параметр	Ист. Бурияций [Марданов, 2012]	Термальный источник [Wemhner et al., 2013]	Ист. Заварзина [Гумеров и др., 2011]	Ист. Заварзина на [Rozanov et al., 2014]	Ист. Заварзина [Burgess et al., 2012]	Аркашин шифр [Burgess et al., 2012]	Заколушка У03-12-К*
Координаты	54°29'59.00"N; 160° 07.20"E	54° 5'N; 159.967 E	54° 29,883' N; 160° 00.874' E	54° 29,883' N, 160° 00.874' E	54° 29,883' N; 160° 00.874' E	54°30'0.00"N; 160° 0'20.40"E	54°30'0.23"N; 160°0'15.18"E
Температура, °C	90—94	81	60	57	26—74	62	64
pH	6.2	5.2	6.6	6.6	6.6	5	3.41

Качественный состав (доля от общего числа последовательностей архей)

Тип	Метод массового параллельного секвенирования				Метод 16S рРНК библиотек			
	Порядок	32.1	50	25	59	—	—	—
<i>Stenarchaeota</i>	97	—	—	—	—	—	—	—
<i>Fervidococcales</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Acidilobales</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Sulfolobales</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Thermoproteales</i>	85	—	25.2	—	—	—	—	—
<i>Desulfurococcales</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Другие <i>stenarchaeota</i>	—	—	18	—	—	—	—	100
<i>Euryarchaeota</i>	—	—	42	32	7	—	—	100
<i>Thermoplasmatales</i>	—	—	~42	—	—	—	—	—
<i>Methanosarcinales</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Korarchaeota</i>	—	0.1	7.5	—	21	—	—	—
<i>Nanoarchaeota</i>	2.4	—	0.5	—	—	—	—	—
<i>Thaumarchaeota</i>	—	68	—	43	—	—	—	—
Другие	0.6	—	—	—	13	—	—	—
Доля архей от общего числа последовательностей, %	45	38	4.8	3.6	23.3	0	32.6	

* Данное исследование.

В исследованных разными авторами пробах Восточного термального поля кальдеры Узон доля архей в микробных сообществах различна — от 0 до более 45 % от общего числа выявленных последовательностей. Во всех пробах, кроме одной, присутствует в значительном количестве широко распространенный в различных экологических зонах тип *Crenarchaeota*. В трех случаях число последовательностей, принадлежащих представителям данного типа, составляет 50 % или более. В одной пробе 100 % последовательностей принадлежат типу *Euryarchaeota*, к которому относятся метанообразующие археи, экстремальные галофилы и некоторые экстремальные термофилы (см. табл. 4). В целом количество последовательностей этого типа составляет от 0 до 42 %. До 21 % всех архейных последовательностей могли составлять представители *Korarchaeota*, которые найдены только в гидротермальных источниках с высокой температурой. Большое количество последовательностей типа *Thaumarchaeota* — хемолитоавтотрофных микроорганизмов, играющих важную роль в биогеохимических циклах азота и углерода, обнаружено в бентосном мате ист. Заварзина и безымянном термальном источнике [Wemheuer et al., 2013]. В двух случаях в небольшом количестве выявлены последовательности *Nanoarchaeota*. В ист. Аркашин шурф архейные последовательности обнаружены не были [Burgess et al., 2012].

В зоне нефтяного поля наблюдается как полное отсутствие архейных последовательностей (собственные данные), так и их преобладание над бактериями в исследованных сообществах [Mardanov et al., 2011; Марданов и др., 2013]. Во всех случаях обнаружения в пробах архей преобладали представители типа *Crenarchaeota* и основных его порядков. Представители *Euryarchaeota* (*Thermoplasmatales*) и *Thaumarchaeota* были относительно многочисленными только в одном случае — пробы 1884 и 1807 соответственно. Интересен факт, что представители обычно крайне малочисленного типа *Nanoarchaeota* составляли в пр. 1810 24 % (см. табл. 4).

Таким образом, распределение архей в пробах района Нефтяного поля крайне неравномерно и может объясняться разными геохимическими условиями исследуемых точек, что, вероятно, способствует возникновению естественной неравномерности/очаговости развития архейных сообществ.

В отношении почти любых биогеохимических процессов роль организмов может быть активной и пассивной, подобно тому, как это было показано в отношении взаимодействия микроорганизмов с элементами [Chojnaska, 2010]. Пассивная роль архей в нефтеобразовании, как уже отмечалось выше, показана — микроорганизмы могут служить материалом, из которого образуются нафтиды [Michaelis et al., 1990]. Установлено, что археи обитают в местах распространения гидротермальных нафтидов [Ломакина, 2010; Mardanov et al., 2011; Марданов, 2013]. Давно известна роль бактерий в процессах биоремедиации нефтезагрязненных объектов, и обсуждается роль архей в процессах деградации нефти и участия в процессах метанообразования [Bonch-Osmolovskaya et al., 2003; Silva et al., 2013; и др.]. Однако данных об активном участии архей в процессе нефтеобразования (иначе говоря — синтезе нефти) в литературе не приводятся (поиск в базе Web of Science не дал результатов).

К. Ватанабе с соавторами [2002] показали, что количество архейных клеток в нефтезагрязненных подземных водах составляет 10 % от их общего количества, а количество архейных последовательностей при этом составляет около 7 %. Доминирующие последовательности в нефтезагрязненных подземных водах принадлежат типу *Euryarchaeota*, в нашем же случае (см. табл. 3) в пяти случаях из семи кренархеи преобладают над эвриархеями, и только в одной закопушке эвриархеи составляют 100 %.

В то же время в нефтяных резервуарах искусственного происхождения количество обнаруженных архейных последовательностей составляет около 40 %, и наибольшее их количество обнаружено в производственных водах [Lenchi et al., 2013]. В нефтезагрязненных почвах в значительном количестве из архей обнаруживаются только *Crenarchaeota* и *Euryarchaeota* (*Methanosarcinales*) [Kasai et al., 2005]. В лабораторных условиях была показана неустойчивость архей к высокому содержанию нефти в среде [Roling et al., 2004], однако не установлено четкой связи между наличием нефти и отсутствием Archaea. В нашей работе также не были обнаружены последовательности архей в закопушке с максимальным нефтепроявлением, что свидетельствует о том, что эти микроорганизмы, если и представлены в данной точке, то в крайне малом количестве (см. табл. 4). Также проведенный авторами сравнительный анализ последовательности 16S рНК показал, что большинство Archaea, обнаруженных в зонах, загрязненных нефтью, принадлежат к некультивируемым *Euryarchaeota* и небольшое количество — некультивируемым *Crenarchaeota*. Авторы предположили, что археи могут быть полезными индикаторами восстановления нефтезагрязненных экосистем.

В целом функциональная роль архей в микробном сообществе, обитающем в нефтесодержащих экосистемах, не может быть предсказана, исходя из таксономической принадлежности обнаруженных архей. Поэтому роль архей в образовании и разложении нефтей не выяснена, и работы в этом направлении должны быть продолжены. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования микробных сообществ кальдеры влк. Узон, отличающихся относительно высоким содержанием представителей типа *Crenarchaeota* в их составе. Особый интерес могут представлять неклассифицированные кренархеи, которые составляют значительную часть от всех кренархей, обнаруживаемых в Восточном термальном

поле кальдеры Узон. Дальнейшее изучение особенностей их метаболизма различными методами, включая полногеномное секвенирование, может пролить свет на роль архей в биогеохимическом цикле нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основное нефтепроявление кальдеры Узон приурочено к наиболее ослабленной зоне и располагается на пересечении разрывных нарушений двух направлений, пересекающихся под углом $< 80^\circ$ и скрытого (глубинного) третьего направления субширотного простирания. Нефтяная площадка располагается на периферии наиболее горячего III участка Восточного термального поля, который характеризуется самой высокой парогазовой активностью. Несмотря на то что Нефтяная площадка находится на краю участка, в разрезе которого наблюдается мышьяково-сурьмяно-ртутное оруденение, она характеризуется присутствием в разрезе самородной серы, реальгара, аурипигмента, пирита и др.

В пределах площадки установлен значительный разброс температуры и Eh-pH параметров поровых растворов. Геохимические особенности поровых растворов Нефтяной площадки близки к другим растворам кальдеры Узон, отличаются соотношениями форм серы (сульфид-иона и сульфат-иона) и формируются при смешении натриево-хлоридных термальных растворов и растворов, формирующихся при окислении сульфидсодержащего вещества.

Содержания S, As и Hg в нефти Узона превышают средние содержания в земной коре. В целом содержания микроэлементов в нефти низкие, а геохимическая характеристика сопоставляется с термальным раствором.

В пробах вещества из источников и закопшек Восточного термального поля кальдеры Узон доля архей в микробных сообществах различна — от 2 до более 70 % от общего числа выявленных последовательностей. Во всех пробах, кроме одной, присутствует в значительном количестве тип *Crenarchaeota*. В четырех пробах большим числом последовательностей представлен тип *Euryarchaeota*, к которому относятся метанообразующие археи, экстремальные галофилы и некоторые экстремальные термофилы. Но в наиболее продуктивной точке Нефтяной площадки архейные последовательности обнаружены не были.

Комплекс проведенных геологических, минералого-геохимических, микробиологических и физико-химических исследований нефтяных проявлений в кальдере Узон свидетельствует о вероятности участия как эндогенных, так и экзогенных факторов при формировании нефти и в определенной мере показывает проблемы формирования нефти в различных геодинамических обстановках.

Авторы благодарят сотрудников Кроноцкого заповедника за содействие в организации работ в кальдере Узон. Неоценимая помощь в экспедиционный период была оказана старшим инспектором заповедника Евгением Сергеевичем Власовым, трагически погибшим при сходе снежной лавины в кальдере Узон 3 марта 2014 г.

Работа выполнена при поддержке интеграционных проектов СО РАН № 94, 93 и гранта РФФИ № 11-05-00717 и Научной школы Н.Л. Добрецова. Авторы признательны А.Э. Конторовичу за конструктивное рецензирование статьи.

ЛИТЕРАТУРА

Алехин Ю.В., Зотов А.В., Колпакова Н.Н. Ионные равновесия в современной гидротермальной системе Узон на Камчатке. I Международный геохимический конгресс. Т. 2. М., 1973, с. 242—246.

Белоусов В.И., Гриб Е.Н., Леонов В.Л. Геологические позиции геотермальных систем Долины гейзеров и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология, 1983, № 1, с. 65—80.

Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон на Камчатке // ДАН СССР, 1971, т. 201, № 4, с. 953—956.

Бычков А.Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). М., GEOS, 2009, 124 с.

Варфоломеев С.Д. Жизнь молекул в экстремальных условиях: горячий микромир Камчатки. М., Красанд, 2013, 480 с.

Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.-А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. Самая молодая нефть земли // ДАН, 2011, т. 438, № 3, с. 345—347.

Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М., Недра, 1974, 264 с.

Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис / Под ред. О.Л. Гаськовой, А.К. Манштейна. Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2013, 270 с.

Грачев М.А., Кузнецова С.Ю., Щербакова Т.А. Метод выделения высокоочищенной ДНК для использования в полимеразной цепной реакции // Молекулярная биология, 2006, т. 40, № 1, с. 180—183.

Гумеров В.М., Марданов А.В., Белецкий А.В., Бонч-Осмоловская Е.А., Раввин Н.В. Молекулярный анализ биоразнообразия микроорганизмов в источнике Заварзина, кальдера Узон, Камчатка // Микробиология, 2011, т. 80, № 2, с. 258—265.

Действующие вулканы Камчатки: в 2-х т. Т. 1, 2. М., Наука, 1991, с. 200—209.

Добрецов Н.Л., Кулаков И.Ю., Литасов Ю.Д. Пути миграции магм и флюидов и составы вулканических пород Камчатки // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (12), с. 1633—1661.

Добрецов Н.Л., Кулаков И.Ю., Литасов Ю.Д., Кукарина Е.В. Значение геологии, экспериментальной петрологии и сейсмотомографии для комплексной оценки субдукционных процессов // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 21—55.

Калинко М.К. Генезис микронепфтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка) // Преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов (Тр. ВНИГРИ, вып. 175). М., 1975, с. 50—58.

Карпов Г.А. Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. М., Наука, 1988, 183 с.

Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (12), с. 1346—1356.

Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) — уникальная природная лаборатория современного нефтидогенеза // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (8), с. 986—990.

Кудрявцева Е.И., Якуцени С.П., Смулов Л.Л. Металлы в нефтях Камчатки и Чукотки // ДАН, 1993, т. 331, № 4, с. 477—479.

Лазарева Е.В., Анисимова Н.С., Брянская А.В., Огородникова О.Л., Жмодик С.М. Особенности минералообразования в микробных сообществах, развивающихся по изливу источника Термофильный (кальдера Узон, Камчатка) // Труды Кроноцкого государственного биосферного заповедника. Вып. 2 / Ред. В.И. Мосолов. Петропавловск-Камчатский, Камчатпресс, 2012, с. 143—156.

Леонов В.Л. Разрывные нарушения Узон-Гейзерной депрессии // Вулканология и сейсмология, 1982, № 4, с. 78—83.

Леонов В.Л. Структурные условия локализации высокотемпературных гидротерм. М., Наука, 1989, 104 с.

Леонов В.Л., Гриб Е.Н. Кальдеры и игнимбриты Узон-Семячикского района, Камчатка: новые данные по результатам изучения разрезов Плато Широкое // Вулканология и сейсмология, 1998, № 3, с. 41—59.

Леонов В.Л., Гриб Е.Н. Структурные позиции и вулканизм четвертичных кальдер Камчатки. Владивосток, Дальнаука, 2004, 189 с.

Ломакина А.В. Исследование микробных сообществ в районах естественных выходов нефти на озере Байкал: Автореф. дис. ... к.б.н. Улан-Удэ, 2010, 21 с.

Марданов А.В. Расшифровка структур геномов как основа изучения особенностей метаболизма, путей эволюции и биоразнообразия архей: Автореф. дис. ... д.б.н. М., МГУ, 2013, 48 с.

Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М., ГЕОС, 2001, 77 с.

Пунанова С.А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучение процессов миграции. М., Недра, 1974, 216 с.

Пунанова С.А. Геохимические особенности распределения микроэлементов в нефтидах и металлоносность осадочных бассейнов СНГ // Геохимия, 1998, № 9, с. 959—972.

Пунанова С.А., Чахмахчев В.А. Экспериментальные исследования преобразования микроэлементного состава нефтидов при процессах их миграции, катагенеза и гипергенеза // Моделирование нефтегазообразования. М., Наука, 1992, с. 119—124.

Сорокин В.И., Покровский В.А., Дадзе Т.П. Физико-химические условия образования сурьмяно-ртутного оруденения. М., Наука, 1988, 144 с.

Федореев В.Н. Как искали нефть на Камчатке (история изучения Богачевского месторождения нефти) // Горный вестник Камчатки, 2009, вып. № 2 (8), с. 74—95.

Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. Неорганическая геохимия нефти Западной Сибири (первые результаты изучения методом ICP-MS) // ДАН, 2007, т. 414, № 3, с. 385—388.

Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фомин А.Н. Геохимия нефтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса (Узон, Йеллоустон, Новая Зеландия) // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 918—930.

Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.V. Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka // *Organic Geochemistry*, 1998, v. 29, № 1—3, p. 421—428.

Bonch-Osmolovskaya E.A., Miroshnichenko M.L., Lebedinsky A.V., Chernyh N.A., Nazina T.N., Ivoilov V.S., Belyaev S.S., Boulygina E.S., Lysov Y.P., Perov A.N., Mirzabekov A.D., Hippe H., Stackebrandt E., L'Haridon S., Jeanthon C. Radioisotopic, culture-based, and oligonucleotide microchip analyses of thermophilic microbial communities in a continental high-temperature petroleum reservoir // *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, v. 69, № 10, p. 6143—6151.

Braut M., Simoneit B.R.T. Mild hydrothermal alteration of immature organic matter in sediments from the Bransfield Strait, Antarctica // *Applied Geochem.*, 1990, v. 5, № 1—2, p. 149—158.

Braut M., Simoneit B.R.T., Marty J.C., Saliot A. Hydrocarbons in waters and particulate material from hydrothermal environments at the East Pacific Rise, 13°N // *Org. Geochem.*, 1988, v. 12, p. 209—219.

Burgess E.A., Unrine J.M., Mills G.L., Romanek C.S., Wiegel J. Comparative geochemical and microbiological characterization of two thermal pools in the Uzon Caldera, Kamchatka, Russia // *Microb. Ecol.*, 2012, v. 63, № 3, p. 471—489.

Chojnacka K. Biosorption and bioaccumulation — the prospects for practical applications // *Environ. Intern.*, 2010, v. 36, p. 299—307.

Clifton C.G., Walters C.C., Simoneit B.R.T. Hydrothermal petroleum from Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. // *Applied Geochemistry*, 1990, v. 5, № 1—2, p. 169—191.

Czochanska Z., Sheppard C.M., Weston R.J., Woolhouse A.D., Cook R.A. Organic geochemistry of sediments in New Zealand. Part I. A biomarker study of the petroleum seepage at the geothermal region of Waiotapu // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 507—515.

Didyk B.M., Simoneit B.R.T. Hydrothermal oil of Guaymas Basin and implications for petroleum formation mechanisms // *Nature*, 1989, v. 342, № 6245, p. 65—69.

Erlich E.N., Melekestsev I.V., Tarakanovsky A.A., Zubin M.I. Quaternary calderas of Kamchatka // *Bull. Volcanol.*, 1973, v. 36, № 1, p. 222—237.

Filby R.H. The nature of metals in petroleum / Ed. T.F. Yen. The role of trace metals in petroleum, Ann Arbor // *Ann Arbor Sci.*, 1975, p. 31—58.

Filby R.H. Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: implications for correlation and other geochemical studies / Ed. J. Parnell. Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins // *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 1994, v. 78, p. 203—219.

Foustoukos D.I., Seyfried Jr., W.E. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts // *Science*, 2004, v. 304, p. 1002—1005.

Galarraga F., Reategui K., Martínez A., Martínez M., Llamas J.F., Márquez G. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins // *J. Petrol. Sci. Engin.*, 2008, v. 61, p. 9—14.

Gürgey K., Simoneit B.R.T., Bati Z., Karamanderesi İ.H., Varol B. Origin of petroliferous bitumen from the Büyük Menderes—Gediz geothermal graben system, Denizli — Sarayköy, western Turkey // *Appl. Geochem.*, 2007, v. 22, № 7, p. 1393—1415.

Haung H. Construction of Eh-pH and other stability diagrams of uranium in a multicomponent system with a microcomputer — I. Domains of predominance diagrams // *Canad. Metall. Quart.*, 1989a, v. 28, p. 225—234.

Haung H. Construction of Eh-pH and other stability diagrams of uranium in a multicomponent system with a microcomputer — II. Distribution diagrams // *Canad. Metall. Quart.*, 1989b, v. 28, p. 235—239.

Holm N.G. Marine hydrothermal systems and the origin of life // *Origins Life Evol. Biosphere*, 1992, v. 22, p. 1—242.

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.

Huber H., Stetter K. Thermoplasmatales // *Prokaryotes*, 2006, v. 3, p. 101—112.

Kasai Y., Takahata Y., Hoaki T., Watanabe K. Physiological and molecular characterization of a microbial community established in unsaturated, petroleum-contaminated soil // *Environ. Microbiol.*, 2005, v. 7, № 6, p. 806—818.

Kelsall G.H., Thompson I. Redox chemistry of H₂S oxidation in the British Gas Stretford process Part I: thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K // *J. Appl. Electrochem.*, 1993, v. 23, p. 279—286.

- Kyle J.E., Schroeder P.A., Wiegel J.** Microbial silicification in sinters from two terrestrial hot springs in the Uzon caldera, Kamchatka, Russia // *Geomicrobiol. J.*, 2007, v. 24, p. 627—641.
- Lenchi N., Inceoglu O., Kebbouche-Gana S., Gana M.L., Lliros M., Servais P., Garcia-Armisen T.** Diversity of microbial communities in production and injection waters of Algerian oilfields revealed by 16S rRNA gene amplicon 454 pyrosequencing // *PLoS ONE*, 2013, v. 8, № 6, p. e66588.
- Lewan M.D.** Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 2231—2238.
- Mardanov A.V., Gumerov V.M., Beletsky A.V., Perevalova A.A., Karpov G.A., Bonch-Osmolovskaya E.A., Ravin N.V.** Uncultured archaea dominate in the thermal groundwater of Uzon Caldera, Kamchatka // *Extremophiles*, 2011, v. 15, p. 365—372.
- McGinnis S., Madden T.L.** BLAST: at the core of a powerful and diverse set of sequence analysis tools. *Nucleic Acids Res.*, 2004, v. 32, p. W20—W25.
- Michaelis W., Jenisch A., Richnow H.H.** Hydrothermal petroleum generation in Red Sea sediments from the Kebrit and Shaban Deeps // *Appl. Geochem.*, 1990, v. 5, № 1—2, p. 103—114.
- Migdisov A.A., Bychkov A.Yu.** The behavior of metals and sulphur during the formation of hydrothermal mercury—antimony—arsenic mineralization, Uzon caldera, Kamchatka, Russia // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 1998, v. 84, p. 153—171.
- Pruesse E., Quast C., Knittel K., Fuchs B.M., Ludwig W., Peplies J., Glöckner F.O.** SILVA: a comprehensive online resource for quality checked and aligned ribosomal RNA sequence data compatible with ARB // *Nucleic Acids Res.*, 2007, v. 35, p. 7188—7196.
- Roling W.F.M., de Brito I.R.C., Swannell R.P.J., Head I.M.** Response of archaeal communities in beach sediments to spilled oil and bioremediation // *Appl. Environ. Microbiol.*, 2004, v. 70, № 5, p. 2614—2620.
- Rozanov A.S., Bryanskaya A.V., Malup T.K., Lasareva E.V., Taran O.P., Ivanisenko T.V., Ivanisenko V.A., Zhmodik S.M., Kolchanov N.A., Peltek S.E.** Molecular analysis of the benthos microbial community in Zavarzin thermal spring (Uzon caldera, Kamchatka, Russia) // *BMC Genomics*, 2014, 1S(Suppl 12):S12 doi:10.1186/1471-2164-S-S12-S12
- Rushdi A.I., Simoneit B.R.T.** Hydrothermal alteration of organic matter in sediments of the Northeastern Pacific Ocean: Part 1. Middle Valley, Juan de Fuca Ridge // *Appl. Geochem.*, 2002, v. 17, № 11, p. 1401—1428.
- Schoell M., Hwang R.J., Simoneit B.R.T.** Carbon isotope composition of hydrothermal petroleums from Guaymas Basin, Gulf of California // *Appl. Geochem.*, 1990, v. 5, № 1—2, p. 65—69.
- Silva T.R., Verde L.C.L., Neto E.V.S., Oliveira V.M.** Diversity analyses of microbial communities in petroleum samples from Brazilian oil fields // *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2013, v. 81(SI), p. 57—70.
- Simoneit B.R.T.** Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview // *Appl. Geochem.*, 1990, v. 5, № 1—2, p. 3—15.
- Simoneit B.R.T., Kvenvolden K.A.** Comparison of ¹⁴C ages of hydrothermal petroleums // *Org. Geochem.*, 1994, v. 21, № 5, p. 525—529.
- Simoneit B.R.T., Brault M., Saliot A.** Hydrocarbons associated with hydrothermal minerals, vent waters and talus on the East Pacific Rise and Mid-Atlantic Ridge // *Appl. Geochem.*, 1990, v. 5, № 1—2, p. 115—124.
- Simoneit B.R.T., Schoell M., Kvenvolden K.A.** Carbon isotope systematics of individual hydrocarbons in hydrothermal petroleum from Escanaba Trough, northeastern Pacific Ocean // *Org. Geochem.*, 1997, v. 26, № 7—8, p. 511—515.
- Simoneit B.R.T., Aboul-Kassim T.A.T., Tiercelin J.J.** Hydrothermal petroleum from lacustrine sedimentary organic matter in the East African Rift // *Appl. Geochem.*, 2000, v. 15, № 3, p. 355—368.
- Simoneit B.R.T., Lein A.Yu., Peresyphkin V.I., Osipov G.A.** Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N) 1 1 Associate editor: G.A. Logan // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, № 10, p. 2275—2294.
- Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.** Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // *Appl. Geochem.*, 2009, v. 24, p. 303—309.
- Sorensen K.B., Lauer A., Teske A.** Archaeal phylotypes in a metal rich and low activity deep subsurface sediment of the Peru Basin, ODP Leg 201, Site 1231 // *Geobiol.*, 2004, v. 2, № 3, p. 151—161.
- Suturin A.N., Paradina L.F., Epov V.N., Semenov A.R., Lozhkin V.I., Petrov L.L.** Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water // *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, v. 58, p. 277—288.
- Svensen H., Karlsen D.A., Sturz A., Backer-Owe K., Banks D.A., Planke S.** Processes controlling water and hydrocarbon composition in seeps from the Salton Sea geothermal system, California, USA // *Geology*, 2007, v. 35, № 1, p. 85—88.

Szatmari P., da Fonseca T.C.O., Miekeley N.F. Mantle-like trace element composition of petroleum — contributions from serpentinizing peridotites, tectonics, Dr. Damien Closson (Ed.). 2011. Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/tectonics/mantlelike-trace-element-composition-of-petroleum-contributions-from-serpentinizing-peridotites>

Taylor S.R., McLennan S.M. The geochemical evolution of the continental crust // *Rev. Geoph.*, 1995, v. 33, p. 241—265.

Venkatesan M.I., Ruth E., Rao P.S., Nath B.N., Rao B.R. Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean // *Appl. Geochem.*, 2003, v. 18, p. 845—861.

Wang S., Hou W.G., Dong H.L., Jiang H.C., Huang L.Q., Wu G., Zhang C.L., Song Z.Q., Zhang Y., Ren H.L., Zhang J., Zhang L. Control of temperature on microbial community structure in hot springs of the Tibetan Plateau // *PLoS ONE*, 2013, v. 8, № 5, p. e62901.

Watanabe K., Kodama Y., Hamamura N., Kaku N. Diversity, abundance, and activity of archaeal populations in oil-contaminated groundwater accumulated at the bottom of an underground crude oil storage cavity // *Appl. Environ. Microbiol.*, 2002, v. 68, № 8, p. 3899—3907.

Wemheuer B., Taube R., Akyol P., Wemheuer F., Daniel R. Microbial diversity and biochemical potential encoded by thermal spring metagenomes derived from the Kamchatka Peninsula // *Archaea*, 2013, v. 2013, 13 p.

Weston R.G., Woolhouse A.D. Organic geochemistry of the sedimentary basins of New Zealand. Part IV. A biomarker study of the petroleum seepage and some well core bitumens from the geothermal region of Ngawa Springs // *Appl. Geochem.*, 1987, v. 2, p. 305—319.

Xu Y., Schoonen M.A.A., Nordstrom D.K., Cunningham K.M., Ball J.W. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: I. The origin of thiosulfate in hot spring waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62, № 23/24, p. 3729—3743.

Xu Y., Schoonen M.A.A., Nordstrom D.K., Cunningham K.M., Ball J.W. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park, Wyoming, USA. II. Formation and decomposition of thio-sulfate and polythionate in Cinder Pool // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2000, v. 97, p. 407—423.

Yamanaka T., Ishibashi J., Hashimoto J. Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan // *Org. Geochem.*, 2000, v. 31, p. 1117—1132.

Zárate-del Valle P.F., Simoneit B.R.T. Hydrothermal bitumen generated from sedimentary organic matter of rift lakes — Lake Chapala, Citala Rift, western Mexico // *Appl. Geochem.*, 2005, v. 20, № 12, p. 2343—2350.

Zárate-del Valle P.F., Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Hydrothermal petroleum of Lake Chapala, Citala Rift, western Mexico: bitumen compositions from source sediments and application of hydrous pyrolysis // *Appl. Geochem.*, 2006, v. 21, № 4, p. 701—712.

*Поступила в редакцию
4 апреля 2014 г.*