

ПРОБЛЕМЫ ГЕНЕЗИСА НЕФТИ И ГАЗА

УДК 553.98:551.23 (571.66)

КАЛЬДЕРА ВУЛКАНА УЗОН (*Камчатка*) — УНИКАЛЬНАЯ ПРИРОДНАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ СОВРЕМЕННОГО НАФТИДОГЕНЕЗА

А.Э. Конторович, С.Б. Бортникова, Г.А. Карпов*, В.А. Каширцев, Е.А. Костырева, А.Н. Фомин

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

* *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, просп. Пийна, 9, Россия*

Методами газово-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии исследованы нефтепроявления в термальных источниках кальдеры влк. Узон. По составу и распределению молекул-биомаркеров установлено их генетическое единство с органическим веществом плиоцен-четвертичных отложений. Показано, что кальдера кратера влк. Узон представляет собой уникальную природную лабораторию современного образования нефти из органического вещества плиоцен-нижнечетвертичных осадков. Утверждается, что попытки рассматривать соединения, образующие эти нефтепроявления, как продукт гидротермального абиогенного синтеза углеводородов лишены всякого основания.

Кальдера влк. Узон, нефть, углеводороды-биомаркеры.

UZON VOLCANO CALDERA (*Kamchatka*):
A UNIQUE NATURAL LABORATORY OF THE PRESENT-DAY NAPHTHIDE GENESIS

A.E. Kontorovich, S.B. Bortnikova, G.A. Karpov, V.A. Kashirtsev, E.A. Kostyrev, and A.N. Fomin

Oil shows from the thermal springs of the Uzon volcano caldera have been studied by gas chromatography–mass spectrometry methods. Based on the composition and distribution of biomarker molecules, their genetic identity with the organic matter of Pliocene–Quaternary deposits has been established. It has been shown that the Uzon caldera is a unique natural laboratory of the present-day oil formation from the organic matter of Pliocene–Quaternary sediments. It has been stated that attempts to consider the compounds forming these oil shows as a product of hydrothermal abiogenic synthesis are absolutely unfounded.

Uzon caldera, oil, biomarker hydrocarbons

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе, особенно российской, в последние годы регулярно появляются публикации, в которых без системного анализа всей совокупности геологических и биогеохимических фактов развиваются представления об абиогенном синтезе нефти. В качестве наиболее «сильных» аргументов, используемых как доказательство генетической связи нефти с магматическими очагами, обычно приводят случаи обнаружения углеводородов (УВ) в продуктах деятельности современных вулканов. В качестве примера таких нафтидопроявлений часто ссылаются на находки в кальдере (кальдера от лат. *caldo* — жара) влк. Узон (Камчатка) [Бескровный и др., 1970; Бескровный, Лебедев, 1971; Бескровный, Набоко, 1971].

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАЛЬДЕРЫ ВЛК. УЗОН

В 1969 г. при обследовании Центрального участка термального поля в закопушках вблизи грязевых котлов авторы работ [Бескровный и др., 1970; Бескровный, Лебедев, 1971; Бескровный, Набоко, 1971] обнаружили проявления нефти. На поверхность горячей воды, заполняющей закопушку, сразу после выемки грунта всплывали маслянистые зеленые, в некоторых случаях, наоборот, бесцветные без запаха или с сильным керосиновым запахом нефтяные пятна. Для выяснения природы этих нафтидов сотрудниками ИНГТ СО РАН и ИВиС ДВО РАН в 2007—2008 гг. отобраны и изучены на современном аналитическом уровне нефтепроявления из этой кальдеры (рис. 1). В статье приводятся результаты этих исследований.

Узонско-Гейзерная вулканотектоническая депрессия располагается в центральной части Восточного вулканического пояса Камчатки и представляет собой овальную котловину размером 15 × 7.5 км, почти до-



Рис. 1. Кальдера влк. Узон.

верху заполненную (в юго-восточном секторе) молодыми экструзивными куполами. В фундаменте кальдеры, занимающей западный сектор депрессии, залегает комплекс вулканогенно-осадочных отложений плиоценового возраста. Современный облик кальдеры сформировался около 40 тыс. лет назад после фазы мощных извержений. На fumarольных полях проявляются газовые струи с температурой 97—99 °С, грязевые котлы, термальные источники, теплые озера. Предполагается, что на глубине 500 м по оценкам температура может достигать 200—250 °С [Карпов, 1988].

В озерах, образующихся на дне кальдер и в зонах активного водо- и газообмена, обитают специфические микроорганизмы: мезофиллы, растущие при температурах ниже 40 °С, термофилы — от 40 до 70 °С и экстремальные термофилы — выше 70 °С [Заварзин и др., 1989].

Озерные осадки посткальдерного комплекса, представленные относительно мощной (до нескольких сотен метров) толщей пеплово-пемзовых, псаммитовых и псефитовых туфов кислого состава, прорываемые экструзивными куполами и продуктами взрывного вулканизма, содержат споры, пыльцу растений и остатки диатомовых водорослей средне- и позднеплейстоценового возраста [Бескровный и др., 1970]. Содержание органического углерода в осадках варьирует от 0.2 до 1.4 %.

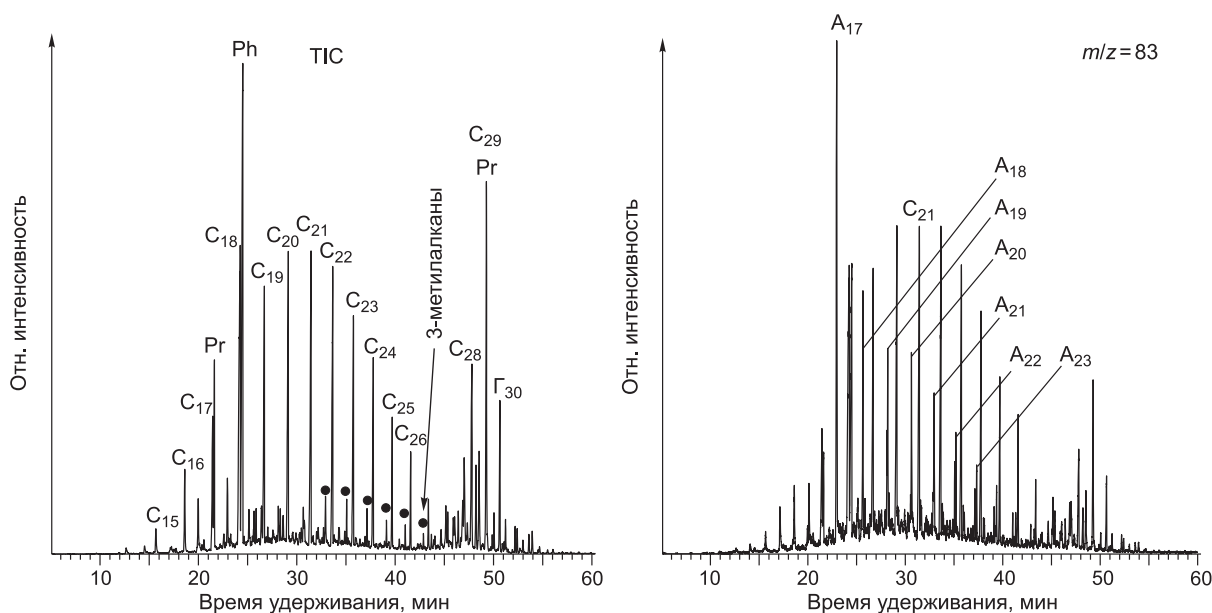


Рис. 2. Хроматограмма по общему ионному току (ТIC) насыщенных углеводородов и масс-фрагментограмма алкилциклогексанов ($m/z = 83$) нефти из кальдеры влк. Узон.

C₁₅—C₂₆ — *n*-алканы; C₂₈, C₂₉ — стераны; Г₃₀ — гопан; Ph — фитан, Pr — пристан, A₁₇—A₂₃ — алкилциклогексаны.

ГЕОХИМИЯ НЕФТИ В КАЛЬДЕРЕ ВЛК. УЗОН

В групповом составе нефтепроявлений из кальдеры влк. Узон доминируют углеводороды (90—93 %). Среди них по массе насыщенных УВ в 2 раза больше, чем ароматических. Концентрация гетероциклических соединений составляет 7—10 %. Асфальтенов в изученных образцах очень мало (не более 0.3 %).

Во фракции насыщенных углеводородов идентифицированы *n*-алканы C₁₀—C₃₇, алифатические изопренаны — C₁₃—C₂₅, стераны (C₂₁—C₂₂ и C₂₇—C₃₀) и терпаны (C₁₉—C₃₅). Распределение нормальных алканов в нефти одномодальное с максимумом (10—16 % от суммы нормальных алканов) на углеводородах C₁₈—C₂₀ (рис. 2). Соотношение концентраций *n*-алканов C₂₇ и C₁₇ в нефти < 0.2. Отношение концентраций четных к нечетным УВ (CPI) составляет 0.9—1.0.

В составе изоалканов идентифицированы монометилалканы и изопренаны. Среди алифатических изопренанов преобладают фитан и пристан (до 53 % от суммы изопренанов). Отношение концентраций пристана к фитану (Pr/Ph) в нефтепроявлениях < 0.5. Концентрация нормальных алканов превышает изопренаны в 3 раза. Среди монометилалканов в наибольших концентрациях присутствуют 3-метилалканы (см. рис. 2).

Высокомолекулярные циклоалканы из кальдеры влк. Узон представлены стеранами, терпанами и углеводородами гомологического ряда алкилциклогексанов. Последние хорошо видны на масс-фрагментограмме $m/z = 83$ (см. рис. 2).

Массы стеранов и нормальных алканов в изученных нефтепроявлениях близки (рис. 3, а). Среди стеранов (C₂₇—C₃₀) преобладают этилхолестаны (C₂₉). Стераны C₂₇, C₂₈, C₃₀ в порядке убывания концентраций образуют следующий ряд C₂₈ > C₂₇ > C₃₀ (см. рис. 3а). Отношение концентраций стеранов C₂₉/C₂₇ больше 2.5. Среди углеводородов C₂₇—C₂₉ гомологического ряда стеранов до 85 % от суммы изомеров составляют α-изомеры (см. рис. 3а). Как видно, ββ-изомеры в изученной нефти имеются у метил- и этилхолестанов, в

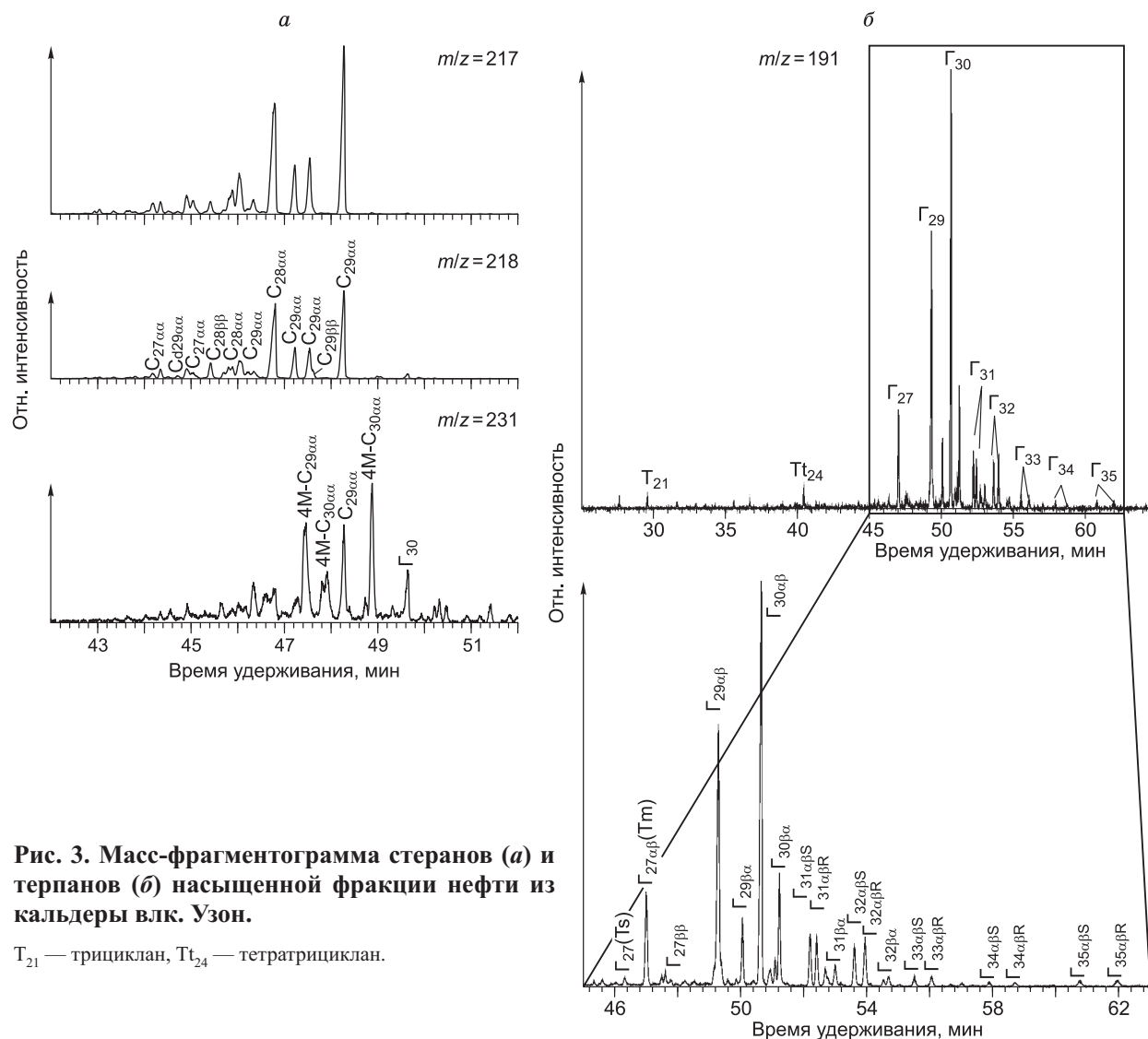


Рис. 3. Масс-фрагментограмма стеранов (а) и терпанов (б) насыщенной фракции нефти из кальдеры влк. Узон.

T₂₁ — трициклан, T₂₄ — тетрациклан.

Рис. 4. Хроматограмма по общему ионному току (TIC) ароматической фракции и масс-фрагментограмма метилалкилбензолов ($m/z = 105$) нефти из кальдеры влк. Узон.

ДБТ — дибензотиофен, Ф — фенантрен, МАС — моноароматические стероиды, ТАС — триароматические стероиды.

составе холестанов они отсутствуют. На масс-хроматограмме при $m/z = 231$ видно наличие среди циклоалканов 4-метил- α -стеранов C_{29} и C_{30} , предшественники которых обычно синтезируются диатомеями (см. рис. 3, а).

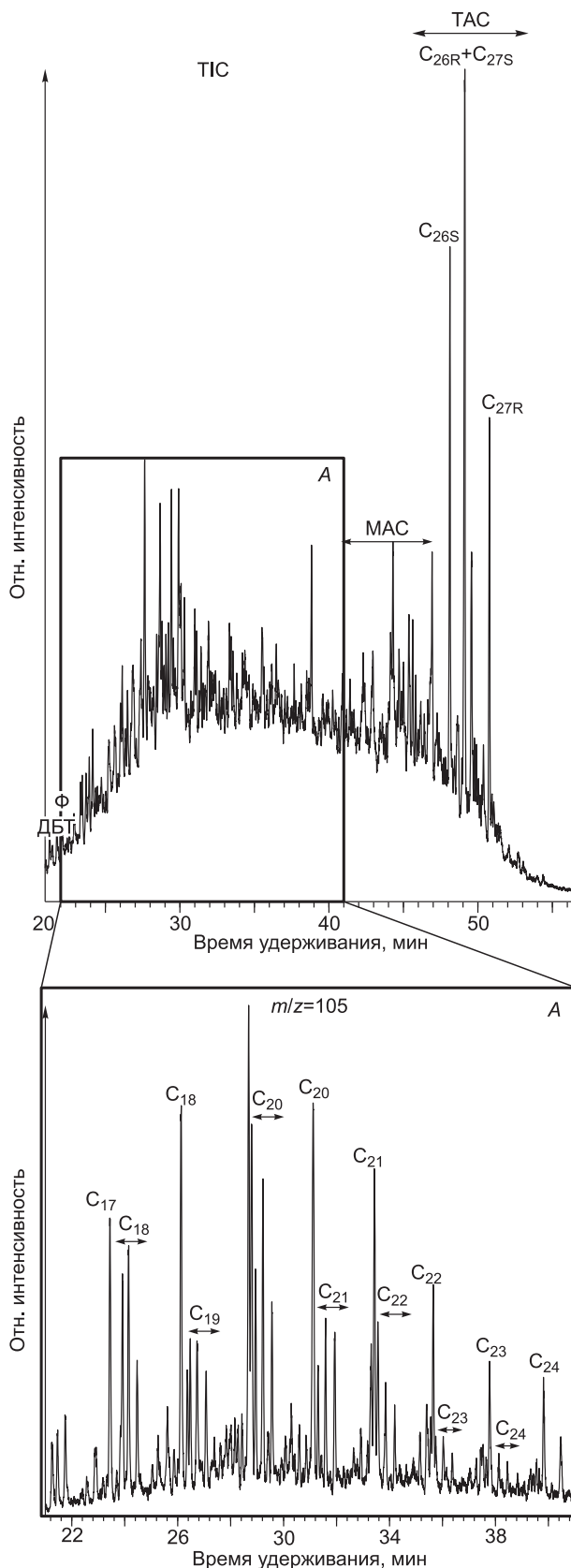
В составе терпанов (C_{19} — C_{35}) в максимальной концентрации находятся гопаны (49—77 % от суммы терпанов) (рис. 3, б). Содержание трицикланов (C_{19} — C_{31}) составляет от 6 до 35 %, моретанов от 6 до 15 % от суммы терпанов. Среди гопанов (C_{27} — C_{35}) и моретанов (C_{29} — C_{32}) в максимальной концентрации находятся УВ — C_{30} (30—41 % от суммы гопанов и 47—51 % от суммы моретанов). Отношение гопанов $T_s/T_m < 0.1$, что указывает на низкий уровень их катагенетической превращенности (см. рис. 3, б).

Среди трицикланов в максимальных концентрациях находятся углеводороды C_{19} — C_{20} (23—33 % от суммы трицикланов). Содержание трицикланов C_{23} — C_{26} составляет 25—27 % от суммы трицикланов. На углеводороды C_{28} — C_{31} приходится от 12 до 33 % от суммы трицикланов. Трициклановый индекс ($2(C_{19} + C_{20})/\Sigma C_i, i = 23, 24, 25, 26$) [Конторович и др., 2000] в нефтепроявлениях > 2 .

В ароматической фракции нефтепроявлений по $m/z = 178, 192, 184, 198, 253, 231$ присутствуют фенантрены, метилфенантрены, моно- и триароматические стероиды, а также дибензотиофены. Среди этих соединений по концентрации преобладают триароматические стероиды (51.96—80.40 %). Значение отношения концентраций триароматических стероидов к моноароматическим варьирует от 1.18 до 4.39. Концентрация фенантронов и дибензотиофенов не превышает 2.69 и 0.91 % от суммы полициклических ароматических соединений. В ароматической фракции идентифицированы алкилбензолы ($m/z = 92$), метилалкилбензолы ($m/z = 105$), биароматический углеводород ($m/z = 205$), триароматический диностероиды ($m/z = 245$). Концентрации алкилбензолов и метилбензолов сопоставимы с концентрациями алкилциклогексанов (рис. 2, 4).

ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО — ИСТОЧНИК УЗОНСКОЙ НЕФТИ

Состав насыщенных и ароматических углеводородов нефтепроявлений в кальдере влк. Узон показывает, что их источником были липиды заносимых в осадки остатков наземной растительности (отношение концентраций стеранов $C_{29}/C_{27} > 2.5$, трициклановый индекс ($2(C_{19} + C_{20})/\Sigma C_i, i = 23, 24, 25, 26$) > 2.0 , относительно высокая концентрация триароматических стероидов), аквабионтов — обитателей осадков кальдеры и наддонных вод ($n-C_{27}/n-C_{17} < 0.2, Pr/Ph < 0.5$) и живое вещество бактерий (гопаны). Именно та-



кой источник липидов исходного живого вещества подтверждает и изотопный состав углерода фоссилизированного органического вещества ($\delta^{13}\text{C} = -28.3\%$).

Описанные выше результаты исследований состава кальдерной нефти согласуются с геохимическими исследованиями, выполненными ранее [Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009].

Судя по составу углеводородов-биомаркеров нефти, степень преобразованности исходного органического вещества отвечает самому началу главной фазы нефтеобразования. На это указывают соотношение четных и нечетных *n*-алканов (близкое к 1), высокие концентрации $\alpha\alpha$ -стеранов и в то же время отсутствие биогопанов выше C_{27} , преобладание в гомогопанах S изомеров над R, низкие значения отношения концентраций гопанов Ts/Tm, низкие значения фенантренового и дибензотиофенового индексов (0.6—1.1 и 0.3—1.2 соответственно) [Конторович и др., 2004].

КАЛЬДЕРА ВЛК. УЗОН КАК ПРИРОДНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ СОВРЕМЕННОГО НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ

Кальдера влк. Узон является природной системой, в которой в результате разгрузки высокотемпературных гидротерм практически от самой поверхности осадки нагреты до температур, характерных для глубин 2—3 км и более в классических нефтегазоносных бассейнах. В этих условиях в масштабе реального времени в плиоцен-нижнечетвертичных осадках кальдеры кратера влк. Узон происходит деструкция органического вещества и образование углеводородов и гетероциклических соединений нефти. Особенность образующихся углеводородов из-за малого времени этого уникального эксперимента природы и сравнительно невысоких температур состоит в том, что углеводороды нефти из кальдеры влк. Узон в основной своей массе наследуют углеродный скелет и стереохимию липидов исходного живого вещества. В этих «молодых» образованиях насыщенность биомаркерами проявляется в большей степени, чем в «обычных» нефтях. Методами изотопной геохронологии по ^{14}C (калиброванное — conventional) определено время образования узонской нефти 940 ± 40 лет [Simoneit et al., 2009].

Иными словами, кальдера кратера влк. Узон представляет собой природную лабораторию современного образования нефти из органического вещества плиоцен-нижнечетвертичных осадков.

Попытки рассматривать соединения, образующие эти нефтепроявления, как продукт абиогенного синтеза углеводородов лишены всякого основания [Simoneit et al., 2009]. Изложенное выше подтверждает высказанную ранее гипотезу М.К. Калинко [1975], что в кальдере влк. Узон благодаря воздействию гидротерм в настоящий момент геологического времени происходит образование нефти из современного захороненного в осадках органического вещества.

Исследования феномена узонской нефти должны быть продолжены. В частности, следует уточнить источники органического вещества, из которого она формируется. Нельзя полностью исключать наличия в ее составе продуктов, имеющих ювенильный источник, которые усваивались организмами — обитателями осадков кальдеры.

Авторы благодарят Н.Л. Добрецова за проявленный интерес к рукописи и конструктивные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

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

Бескровный Н.С., Главатских С.Ф., Лебедев Б.А., Набоко С.И., Чеглецова Е.А. Металлы и нефть в гидротермальных растворах кальдеры Узон // Современные металлообразующие растворы. Петропавловск-Камчатский, ИВ СО АН СССР, 1970, с. 21—22.

Бескровный Н.С., Набоко С.И., Главатских С.Ф., Ермакова В.И., Лебедев Б.А., Талиев С.Д. О нефтеносности гидротермальных систем, связанных с вулканизмом // Геология и геофизика, 1971 (2), с. 3—14.

Заварзин Г.А., Карпов Г.А., Горленко В.М., Головачева Р.С., Герасименко Л.М., Бонч-Осмоловская Е.А., Орлеанский В.К. Кальдерные микроорганизмы. М., Наука, 1989, 120 с.

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

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

Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Махнева Е.А. Семейства верхнедокембрийских нефтей Сибирской платформы // Докл. РАН, 2000, т. 370, № 1, с. 92—95.

Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н. Фенантрены, ароматические стераны и дибензотиофены в юрских отложениях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение для органической геохимии // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 873—883.

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

Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // Appl. Geochem., 2009, v. 24, № 2, p. 303—309.

Поступила в редакцию
9 сентября 2010 г.