

УДК 553.98:550.4:551.21(571.66)

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ НЕФТИ (КАЛЬДЕРА УЗОН НА КАМЧАТКЕ)

© 2004 г. А. Е. Лукин, Ю. И. Пиковский

Представлено академиком А.Н. Дмитриевским 05.03.2004 г.

Поступило 27.04.2004 г.

Современные гидротермальные нафтодопроявления – это пока практически единственная, доступная для экспериментального изучения природная модель нефтеобразования. Среди них особый интерес представляют нефте- и газопроявления в кальдере вулкана Узон (Восточный пояс Камчатско-Курильской дуги), которые характеризуются относительной полнотой изученности геологических и гидрогеологических условий функционирования гидротермальной рудо- и углеводородообразующей системы (ГУВОС). В той же тектоново-вулканической зоне на восточном побережье Камчатки отмечены нефтепроявления в обнажениях плиоцен-четвертичных вулканогенно-осадочных отложений и получены притоки легкой нефти (конденсата) в скважинах (Кроноцкий район, Богачевская площадь). Геологические, гидрогеологические, геотермические условия узонских и богачевских нефтепроявлений, свойства и состав нефти охарактеризованы в ряде работ [1–5]. В кальдере Узон гидротермальная нефть представлена двумя обособленными во времени и частично в пространстве фракциями (генерациями): 1) зеленой (быстро буреющей при соприкосновении с воздухом) тяжелой (плотность 0.9148 – 0.9767 г/см³) вязкой смолистой (содержание смол до 9.3%) сернистой (до 2%) малопарафинистой (до 2.1%) нефтью метано-нафтено-ароматического типа с уникально высокой оптической активностью ($\alpha D = +24.2\%$) и чрезвычайно низкой степенью зрелости; 2) бесцветным, с сильным керосиновым запахом, быстро расплывающимся в виде ирризирующих пленок и постепенно улетучивающимся углеводородным конденсатом. Последний близок к легкой светлоокрашенной нефти Богачевской площади.

Зеленая нефть и бесцветный конденсат всплывают на поверхность горячей воды, заполняющей

закопушки на Центральном участке Узонского фумарольного поля раздельно по времени в интервалах изотерм соответственно 60–80°C и 40–60°C [1]. При этом конденсат частично смешивается с нефтью, с чем связаны вариации опубликованных разными исследователями [1–5] различных показателей химического состава и свойств узонской нефти.

Узонская нефть, как и другие гидротермальные нефтепроявления в океанах и на континентах, сопровождается интенсивными газопроявлениями. В составе парогазовых струй кальдеры вулкана Узон наряду с метаном обнаружены газообразные углеводороды (УВ) до пентана включительно при среднем содержании УВ в парогазовой смеси 0.052% [6].

Таким образом, в кальдере вулкана Узон исследователи столкнулись со сложной ГУВОС, которая характеризуется широким фазово-геохимическим диапазоном УВ-флюидов, включая собственно нефть, конденсат и газ, выделение которых, по-видимому, соответствует разным fazам сложных колебаний нестационарного термобарического режима ГУВОС. В то же время остается неясным, являются ли нефть, конденсат и УВ-содержащие газы компонентами только глубинного восходящего потока (с его фазово-геохимической дифференциацией в приповерхностной зоне резкого снижения температур и давлений), или мы имеем дело с разноуровневыми источниками УВ.

Для выяснения вопроса об источниках УВ особое значение имеют данные по изотопии углерода, водорода и серы. Сведений по изотопной геохимии гидротермальных УВ, особенно по изотопному составу водорода, еще очень мало. В связи с этим мы вернулись к исследованию изотопного состава проб нефти из кальдеры вулкана Узон и скважин Богачевской площади. Анализы выполняли в лаборатории стабильных изотопов, возглавляемой академиком НАН Украины Э.В. Соботовичем, Научного центра радиогеохимии окружающей среды (аналитики Ф.И. Березовский, Ю.Н. Демихов, И.А. Кравчук). Подготовка проб к анализу, извлечение из УВ углерода (в виде CO₂), водорода (H₂O) и серы (SO₂) осуществляли по общеприня-

Институт геологических наук
Национальной академии наук Украины, Киев
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

тым стандартным методикам [7, 8]. Измерение изотопов углерода и серы проводили на масс-спектрометре МИ-1201В, а водорода – МИ-1201. Для углерода соотношение стабильных изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ представлено в виде показателя $\delta^{13}\text{C}$ относительного отклонения (в ‰) от стандарта PDB [7, 8]. Показатель изотопного состава водорода δD представляет собой относительное отклонение (в ‰) изотопных отношений HD/H_2 пробы от стандарта SMOW [7, 8]. Состав стабильных изотопов серы представлен в виде показателя $\delta^{34}\text{S}$ – относительного отклонения (в ‰) отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ от метеоритного стандарта.

Изотопия углерода. В связи с аномально высокой оптической активностью и другими вышеуказанными особенностями, по-видимому, самой молодой в мире узонской нефти, естественно, сразу же возник вопрос о наличии в составе ее углерода (наряду со стабильными изотопами ^{12}C и ^{13}C) изотопа ^{14}C . Данные по этому вопросу противоречивы. Н.С. Бескровный и др. [1] отмечали отсутствие ^{14}C в узонской нефти. О.К. Баженова и др. [4, с. 420] ссылаются на устное сообщение Л.Д. Супержицкого о присутствии изотопа ^{14}C в составе углерода узонской нефти, не раскрывая ее изотопного возраста и содержания этого изотопа. По нашим данным ^{14}C в конденсате отсутствует. Что же касается собственно нефти, то достоверных определений ^{14}C нами не получено. Однако, учитывая указанное выше сообщение, не следует отрицать возможность его присутствия в некоторых фракциях, в частности в составе восков и других компонентов, генетически связанных с растительной органикой. Что же касается состава стабильных изотопов, то в опубликованных работах показатель $\delta^{13}\text{C}$ узонской нефти варьирует от –21.0 до –27.8‰ [1–5]. По-видимому, это связано с вариациями соотношений в изученных пробах нефти и конденсата. По нашим данным соотношения стабильных изотопов в углероде тяжелой нефти и конденсата существенно различны. Они составляют соответственно от –30.3 до –30.0‰ и от –21.3 до –21.0‰. Следует подчеркнуть близость значений $\delta^{13}\text{C}$ углеводородного конденсата кальдеры Узон и легкой нефти, полученной из естественных выходов и скважин Богачевской площади. В частности, значение $\delta^{13}\text{C}$ нефти (конденсата) из Богачевской скв. Р-2 составляет –21.6‰. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для метана газовых струй на Узоне варьируют от –26.8 (участок нефтепроявления № 13, оз. Пийпа) до –21.4‰ (центральное термальное поле, грязевой котел). При этом утяжеление изотопного состава углерода метана, с одной стороны, сопровождается увеличением содержания свободного водорода [6], а с другой – повышением доли мантийного ^3He в изотопном составе гелия [9].

Изотопия водорода. Весьма примечателен изотопный состав водорода конденсированных углеводородных фаз. По сравнению с изу-

ченной ранее одним из авторов обширной коллекции нефей и конденсатов различных регионов в широком стратиграфическом, глубинном и тектоноинформационном диапазоне [10, 11] узонская тяжелая нефть характеризуется резко облегченным составом водорода (средние значения δD двух проанализированных проб составляют –253 и –258‰). В то же время конденсат кальдеры Узон, подобно конденсатам глубокозалегающих (на глубинах свыше 5 км) газоконденсатных залежей Днепровско-Донецкой впадины и других рифтогенных нефтегазоносных бассейнов, характеризуется относительно тяжелым изотопным составом водорода (рис. 1). При этом необходимо подчеркнуть близость значений δD узонского конденсата (от –100 до –104‰) и богачевских нефей (средние значения для двух проб из различных скважин составляют соответственно –102 и –98‰). Более того, δD воды из воднонефтяных эмульсий Узона с конденсатом (рН 4.5) и с тяжелой нефтью (рН 1.5) одинаково составляют –104‰. Следовательно, изотопный состав водорода “оклонефтяных” вод Узона существенно облегчен по сравнению с поверхностными водами и атмосферными осадками (δD от –30 до –80‰), а особенно с пластовыми водами (рассолами) глубоких горизонтов нефтегазоносных бассейнов.

Изотопия серы. Состав стабильных изотопов серы для различных S-содержащих компонентов Узонской ГУВОС варьирует в широких пределах (рис. 2). Величина $\delta^{34}\text{S}$ водорастворенных сульфатов составляет (+22.4‰) и укладывается в широкий диапазон колебаний этого показателя для поверхностных вод и, в частности, разнообразных озерных водоемов (–5.5...+27.5‰). Она близка к значениям этого показателя для вод современных морей и океанов (в среднем +20.1‰) и современным эвапоритам (+7...+24‰). Показатель $\delta^{34}\text{S}$ сульфидной серы, дисульфида железа, реальгара и других сульфидов, по опубликованным данным [2, 4], варьирует здесь в узких пределах (–0.3...+0.5‰) и достаточно строго отвечает метеоритному стандарту. Ему же полностью соответствует и изотопный состав серы узонского конденсата (–0.2‰) и богачевской нефти (–0.1 и –0.2‰), в то время как $\delta^{34}\text{S}$ узонской тяжелой нефти несколько утяжелен и составляет +2.2‰.

Охарактеризованные выше изотопно-геохимические показатели, несмотря на их фрагментарность, неполноту и недостаточную представительность, в сочетании с известными данными по геологическим, гидрогеологическим, геотермическим условиям функционирования Узонской ГУВОС и геохимии ее флюидов позволяют сделать некоторые выводы об источниках УВ и природе нефте- и газопроявлений.

Кальдера вулкана Узон характеризуется большим разнообразием поверхностного проявления

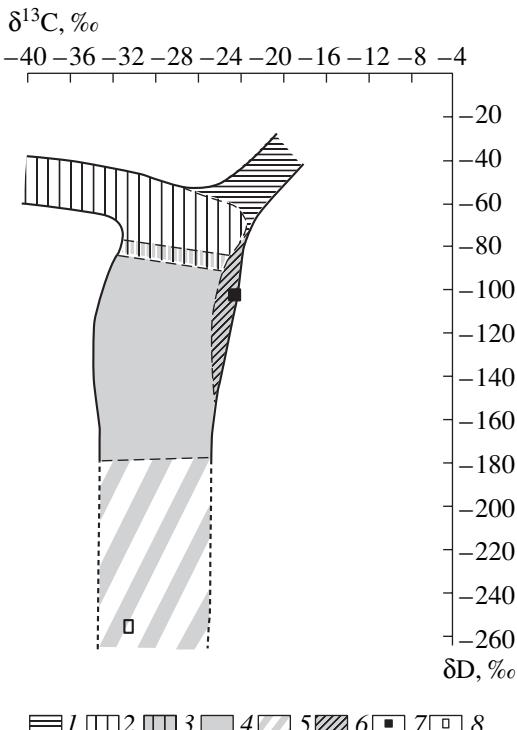


Рис. 1. Изотопно-геохимическая диаграмма $\delta^{13}\text{C}$ – δD битумов, нефти и УВ-конденсатов [10, 11] и положение на ней figuratивных точек, соответствующих пробам нефти (конденсатов) кальдеры Узонского вулкана и Богачевского месторождения (Восточная Камчатка). 1 – поле твердых углеродистых минералов и инъекционных внедрений темноцветного пелитоморфного поликомпонентного вещества (ТППВ) [13] по трещинам естественного гидроразрыва [13]; 2 – поле битумов (тяжелых высоковязких нефти-мальт-асфальтов), связанных с биодеградацией нефти; 3 – поле, переходное от битумов к нефтям; 4 – поле глубинных УВ-конденсатов; 5 – поле предполагаемых нефти и УВ-конденсатов, связанных с процессами гидрогенизации органического вещества различной природы свободным водородом; 6 – поле глубинных УВ-конденсатов рифтогенных нефтегазоносных бассейнов; 7 – поле нефти (конденсатов) Богачевского месторождения и УВ-конденсата (“бесцветной нефти с запахом керосина”) Узона; 8 – поле зеленых (коричневато-бурых) тяжелых нефти Узона.

глубинных газов и вод. Последние разделяются на две группы: а) термальные хлоридно-натриевые растворы с повышенным содержанием дейтерия; б) маломинерализованные гидрокарбонатно-натриевые воды с существенно облегченным по сравнению с метеорными поверхностными водами составом водорода. Формирование этих групп связано с процессами дифференциации и конденсации глубинного флюида, основу которого составляет система С–Н–N–O–S [2, 9]. Действительный состав флюида характеризуется исключительным разнообразием, значительной ролью галогенов, бора, гелия и других благородных

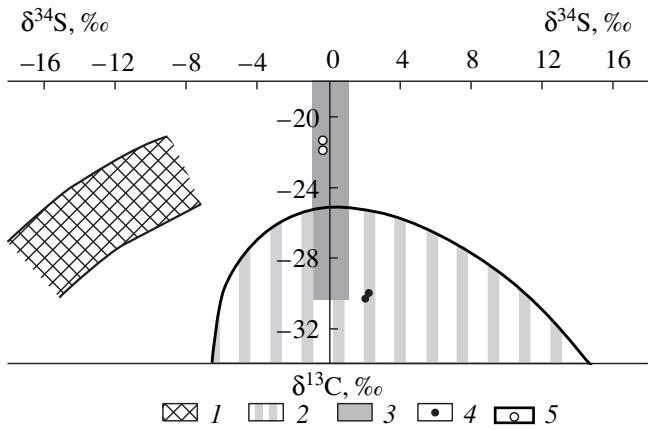


Рис. 2. Изотопно-геохимическая диаграмма $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{34}\text{S}$ битумов, нефти и конденсатов [10, 11] и положение на ней figuratивных точек, соответствующих пробам нефти и конденсата кальдеры Узонского вулкана и Богачевского месторождения. 1 – поле битумов (тяжелые нефти-мальты-асфальты), образовавшихся при процессах криптогипергенного (микробиологического окисления) изменения нефти; 2 – поле нефти и УВ-конденсатов; 3 – поле глубинных твердых углеродистых минералов и ТППВ; figuratивные точки: 4 – зеленых (коричневато-бурых) нефти Узона; 5 – нефти (конденсатов) Богачевского месторождения и УВ-конденсата Узона.

газов, кремния, железа и когерентных элементов (Ti, Ni, V, Cr), магния, алюминия, мышьяка, ртути и других халькофилов, золота, платиноидов и разнообразных некогерентных элементов (K, Rb, Cs, Ba, Sr, легкие РЗЭ и др.). Узонская система, вероятнее всего, полностью “работает” на восходящем глубинном флюидном потоке (и в том ее существенное отличие от ГУВОС океанических рифтов), о чем свидетельствует характер гидротермального минералообразования (реальгар, аурипигмент, самородная ртуть и др.), близость сульфидной серы метеоритному стандарту, высокая доля ^3He в газах с изотопно-тяжелым метаном. Независимым подтверждением мантийного генезиса тяготеющих к тектоническим нарушениям хлоридно-натриевых гидротерм, обогащенных аммиаком, бором, ртутью, сурьмой, является низкое содержание изотопа ^{87}Sr (по данным Е.В. Пиннекера). Хлоридно-натриевые гидротермальные растворы с повышенными значениями δD , судя по данным изучения глубинных гидротерм и парогазовых струй Исландии, Камчатки, Курил, Новой Зеландии, Калифорнии, Йеллоустонского парка и других областей аномально высокой эндогенной активности, связаны с конденсацией мантийного флюида. Снижение содержания дейтерия в маломинерализованных водах обусловлено, по-видимому, участием свободного глубинного водорода, присутствие которого в тех или иных оста-

точных количествах, совместно с мантийным гелием и изотопно-тяжелым метаном, установлено в парогазовых струях районов современного вулканизма на Камчатке, включая кальдеру вулкана Узон [9]. Основная часть водорода окисляется в зоне активного водообмена, образует водяной пар, с конденсацией которого и связано формирование изотопно-облегченных маломинерализованных вод. По-видимому, этому мантийному водяному пару конгенетичен конденсат ("бесцветная нефть с керосиновым запахом") с тяжелым изотопным составом углерода и водорода. Облегчение изотопного состава углерода и особенно водорода зеленой (коричневато-бурой) тяжелой нефти, судя по особенностям ее химического состава, может быть связано, по мнению одного из авторов, с гидрогенизацией органического вещества озерных глооценовых отложений Узонской кальдеры водородом восходящих парогазовых струй.

Между гидротермальными и обычными нефтями нельзя провести резкую границу, о чем свидетельствуют: аномальное содержание ртути в нефтях некоторых месторождений (Цимрик в Калифорнии, Битково в Предкарпатье и др.), гидротермальная минерализация во вторичных коллекторах со специфическими формами разуплотнения на таких известных месторождениях, как Талинское в нижней юре Среднеширотного Приобья [12], Яблуновское в нижнем карбоне Днепровско-Донецкой впадины [13], Юльевское, Хухринское и др. в породах архейско-нижнепротерозойского фундамента южного склона Воронежского массива [13], Белый Тигр и др. в мезозойских гранитоидах на шельфе Южного Вьетнама [14].

Восточная Камчатка для изучения парагенетических взаимоотношений гидротермальных и обычных нефтей имеет особое значение, поскольку

здесь намечается их закономерная последовательность с признаками единого механизма фазово-геохимической дифференциации. Поэтому приведенные выше данные имеют несомненное значение для выяснения общих закономерностей нафтогенеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. // ДАН. 1971. Т. 201. № 4. С. 953–956.
2. Карпов Г.А., Павлов А.Л. Узон – гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. Новосибирск: Наука, 1976. 86 с.
3. Пиковский Ю.И., Карпов Г.А., Оглоблина А.И. // Геохимия. 1987. № 6. С. 869–876.
4. Bazhenova O.K., Arefiev N., Frolov E.B. // Org. Geochem. 1998. V. 29. № 1/3. P. 421–428.
5. Кудрявцева Е.И. Перспективы нефтегазоносности Камчатки. Л.: ВНИГРИ, 1980. С. 85–97.
6. Бескровный Н.С., Лобков В.А. // ДАН. 1974. Т. 217. № 3. С 689–692.
7. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 198 с.
8. Справочник по изотопной геохимии / Под ред. Э.В. Соботовича. М.: Энергоиздат. 1982. 250 с.
9. Каменский И.Л., Лобков В.А., Прасолов Э.М. и др. // Геохимия. 1976. № 5. С. 682–695.
10. Лукин А.Е. // ДАН. 1999. Т. 369. № 3. С. 350–353.
11. Лукин А.Е. // Геол. журн. 1999. № 1. С. 30–42.
12. Лукин А.Е., Гарипов О.М. // Литология и полез. ископаемые. 1994. № 4. С. 32–42.
13. Лукин А.Е. Литогеодинамические факторы нефтегазонакопления в авлакогенных бассейнах. Киев: Наук. думка, 1997. 225 с.
14. Дмитриевский А.Н., Киреев Ф.А., Бочки Р.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 5. С. 119–128.